

Année 1967

N° d'ordre : 453

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LEGRAND

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences Physiques

PREMIERE THESE

**Etude des équilibres de solubilité dans l'eau
des chlorures et sulfates de fer et de potassium**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Septembre 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS. Président

R. COHEN-ADAD . .

G. TOUSSET

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

Année 1967

N° d'ordre : 453

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LEGRAND

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences Physiques

PREMIERE THESE

**Etude des équilibres de solubilité dans l'eau
des chlorures et sulfates de fer et de potassium**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 Septembre 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS. Président

R. COHEN-ADAD . .

G. TOUSSET

} Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552601_0010

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. L. DAVID - BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale

MM. GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNEIR	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique

MM.	GERMAIN	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C.S.U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	MICHEL Georges	Biochimie
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEBRETON	Biologie végétale
	TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM.	DEMARCO	Géologie générale
	DAVID Jean	Biologie animale
	FEUVRAIS	Physique-électricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie végétale C.P.E.M
	BRUN	Biologie animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique-électricité
	FONTANGES	Physiologie
	HUET	Chimie C.P.E.M

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René A. PÂRIS

A mes parents.

A ma femme.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur René A. PARIS. Je suis heureux à cette occasion d'exprimer à mon Maître ma profonde reconnaissance pour la bienveillante attention avec laquelle il a suivi ce travail et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

C'est grâce à l'appui financier de la compagnie PECHINEY que j'ai pu entreprendre et poursuivre ces recherches pendant trois ans. Il m'est donc agréable d'exprimer ici ma reconnaissance à la Direction des Services de Recherches et de Documentation et tout particulièrement au Chef de ces Services, Monsieur BERNARD pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail.

Que Messieurs les Professeurs COHEN-ADAD et TOUSSET qui ont accepté d'examiner mon travail trouvent ici l'expression de mes remerciements.

L'exécution du nombre important d'analyses que comporte ce travail aurait notablement prolongé mon séjour au laboratoire si je n'avais bénéficié de la collaboration dévouée de Mademoiselle HAEFFELY que je remercie très sincèrement.

Que tous mes camarades du laboratoire soient assurés de ma profonde sympathie, et plus particulièrement Messieurs RONDEAU et GALLET dont la présence quotidienne m'a été très profitable.

INTRODUCTION

Il existe d'importantes quantités de sulfate ferreux disponible sous forme de déchets industriels actuellement inutilisés et qu'on ne peut sans inconvénients évacuer dans les effluents d'un atelier. C'est ainsi qu'on rencontrera d'abondantes quantités de ce sel en solution dans les eaux de décapage des métaux ou, à l'état cristallisé, comme résidu de traitement sulfurique de l'ilménite dans les fabriques d'oxyde de titane.

Parmi les moyens d'éliminer un tel déchet en espérant que les frais de traitement puissent être couverts par la valorisation des produits obtenus, on peut envisager la conversion de ce sulfate ferreux en sulfate de potassium selon la réaction équilibrée



Utilisant ainsi la transformation bénéfique au point de vue engrais du chlorure de potassium en sulfate, on aboutit à un nouveau résidu, le chlorure ferreux qu'on peut, par hydrolyse à chaud, convertir en acide chlorhydrique et oxyde de fer (84).

Il est bien évident que pour réaliser une opération industrielle de conversion il faut disposer des diagrammes de solubilité du système salin considéré, données qui permettront d'établir le cycle de cristallisation le plus économique dans des conditions déterminées du coût de l'énergie, des matières premières et des produits fabriqués.

Dans le cas du système $\text{FeSO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, la littérature ne fournit jusqu'à présent aucune donnée de solubilité ; c'est donc précisément l'objet de notre travail que d'en déterminer un nombre suffisant pour permettre de résoudre le problème de conversion envisagé.

Pour des raisons qui apparaitront plus clairement au cours de notre exposé, nous avons limité le choix de nos isothermes aux trois températures : 0°, 20° et 40° C.

L'établissement d'un diagramme quaternaire implique évidemment la connaissance préalable des quatre systèmes binaires constitués par l'eau et chacun des sels, ainsi que celle des quatre systèmes ternaires formés par l'eau et deux des sels.

La littérature fournit de nombreuses données sur chacun des systèmes binaires. Par contre seul le système ternaire KCl , K_2SO_4 , H_2O a fait l'objet de déterminations complètes ; les autres ternaires n'ayant donné lieu à aucune étude aboutissant au tracé d'un isotherme.

Nous avons déterminé nos diagrammes par la méthode des solubilités à température constante.

Le premier chapitre de notre travail expose nos techniques expérimentales à l'exclusion des méthodes analytiques. Nous décrivons l'appareillage employé pour l'obtention des solutions saturées et les méthodes de détermination des phases solides.

Le second chapitre est réservé aux méthodes analytiques.

Dans un troisième chapitre, nous exposons l'ensemble de nos résultats relatifs :

aux systèmes binaires : $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$
aux systèmes ternaires : $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$
 $\text{FeCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Enfin dans un quatrième chapitre, sont exposés les résultats concernant le système

quaternaire : $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Pour chacun de ces systèmes, nous rappelons les principales données bibliographiques et quand l'occasion s'en présente, nous comparons nos résultats avec les meilleures valeurs fournies par la littérature.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-1 - LE THERMOSTAT.

I-1-1 - Description.

Nous avons utilisé un seul thermostat pour les différentes températures choisies. Seules les sources chaudes et froides assurant la régulation du bain devaient être adaptées à la température considérée. Ce thermostat d'un modèle très classique, est identique à celui employé par J. LAMBERGER et R.A. PÂRIS (44.45) ainsi que par A. NALLET et R.A. PÂRIS (54.55). C'est une cuve de forme parallélépipédique à double paroi d'une capacité de 120 litres, ayant pour dimensions :

- longueur : 46 cm
- largeur : 40 cm
- profondeur : 60 cm.

L'espace compris entre les deux parois (6cm) est garni de liège servant d'isolant. Un axe horizontal traverse la cuve au milieu des deux faces verticales opposées, à travers deux presse-étoupe. Sur cet axe sont fixés à angle droit quatre dispositifs pouvant recevoir chacun quatre flacons. La cuve est remplie d'un liquide constituant la bain thermostatique. Un groupe moteur-réducteur anime l'axe d'un mouvement rotatif à raison de 13 tours par minute. Ceci permet l'agitation du bain et des mélanges contenus dans les flacons par basculement de ces derniers. Chaque flacon demeure constamment immergé pendant la rotation. De plus un support fixé sur une des parois de la cuve permet de mettre les flacons en décantation tout en les laissant plongés jusqu'au col dans le bain thermostatique.

Tandis que ce bain est de l'eau pour les déterminations à 20° et 40°, on lui ajoute 20 % d'alcool éthylique dénaturé pour le travail à 0°. Pour s'affranchir de la corrosion des pièces immergées, la paroi intérieure de la cuve, l'axe et les porte-flacons sont en laiton.

La cuve est munie d'un couvercle en polystyrène expansé pour limiter les échanges thermiques entre l'air et le bain et l'évaporation du liquide thermostatique.

Un serpentín de cuivre placé au fond de la cuve permet la circulation d'un liquide réfrigérant.

La figure 1 représente schématiquement ce thermostat.

I-1-2 - Régulation des températures.

L'organe de régulation de la température est un thermomètre à contact commandant une résistance électrique de 500 watts par l'intermédiaire d'un relais électronique.

A 0° C, le refroidissement est continu. Dans le serpentín circule un mélange à parties égales d'eau et d'alcool maintenu à -4° C grâce à un cryostat LAUDA TK30.

A 20° C, le serpentín est parcouru par l'eau du circuit de distribution. Les variations de température de cette eau n'étant que saisonnières (11° l'hiver, 13° l'été) on peut utiliser cette source de refroidissement sans crainte de voir le thermostat se dérégler.

A 40° C, le refroidissement du bain par les parois et suivant l'axe porte-flacons est suffisant.

Une résistance additionnelle de 1000 watts permet une rapide mise en température du thermostat.

Nous avons vérifié l'homogénéité de la température du thermostat et ses variations pendant la régulation à l'aide d'une thermistance dont nous avons préalablement mesuré la pente au voisinage des températures utilisées. Dans tous les cas, nous n'avons pas obtenu de variations autour de la valeur de réglage supérieures à 0,02° C. Une telle précision dans la stabilité de la température est généralement superflue pour la détermination des solubilités, le dixième de degré étant le plus souvent suffisant.

A 0° C, la température du thermostat a été vérifiée par rapport à celle de la glace fondante. A 20° et 40°, les réglages ont été effectués à l'aide de thermomètres

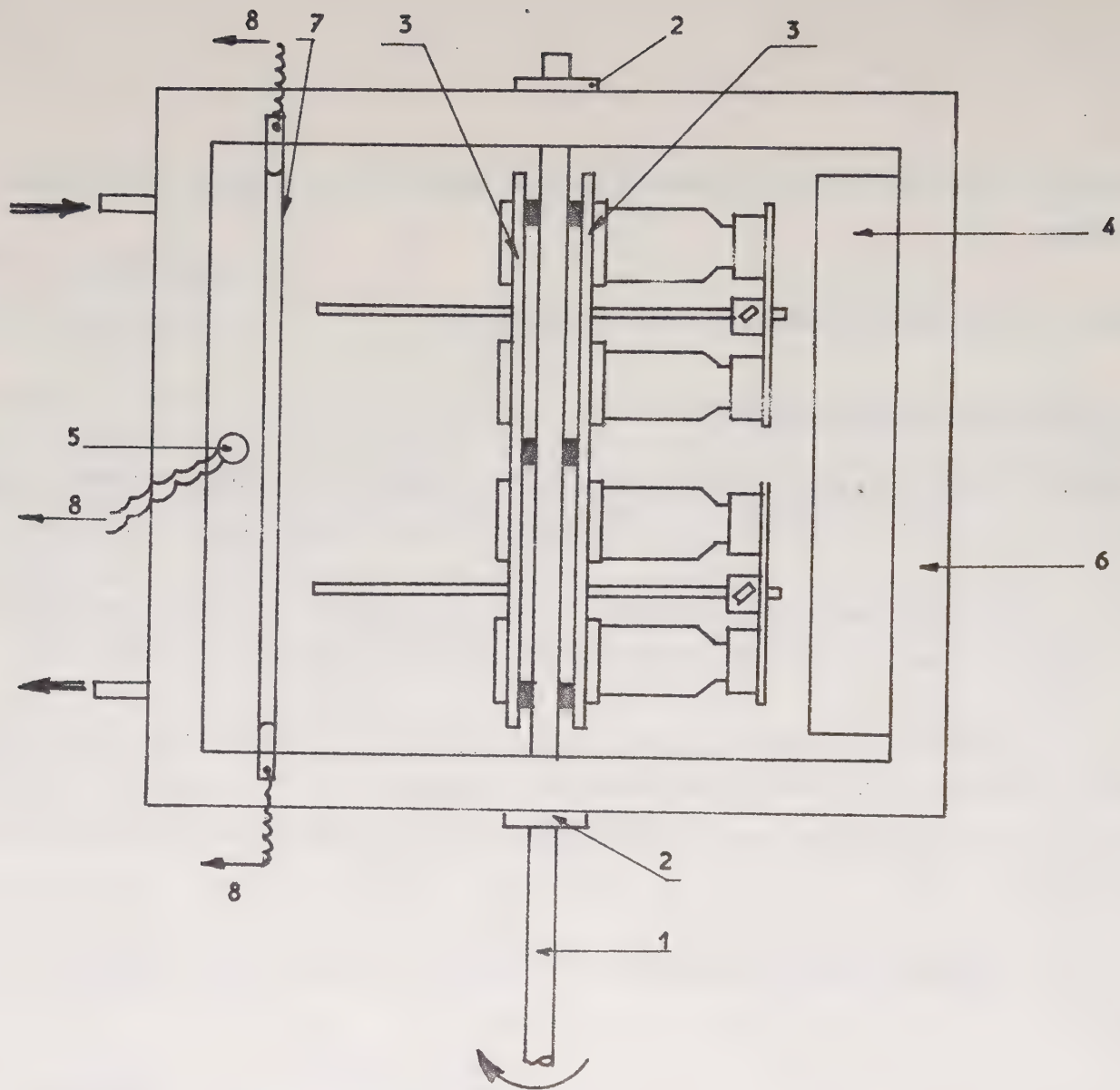


Fig.1 Schéma du Thermostat

- 1 axe
- 2 presse-étoupe
- 3 porte-flacons (2 seulement sont représentés)
- 4 support pour la décantation
- 5 thermomètre à contact
- 6 isolant
- 7 résistance électrique
- 8 vers le relais
- ⇒, ⇐ entrée et sortie du serpentin (non représenté)

étalonnés.

I-1-3 - Flacons.

Les flacons destinés à recevoir les mélanges d'eau et de sels sont en verre Pyrex, d'une capacité de 250ml. Pour avoir une bonne étanchéité, nous avons choisi des flacons à col rodé dont le bouchon originel a été remplacé par un bouchon "VERSILIC" très résistant aux agents chimiques. L'étanchéité a été parfaite.

I-2 - OBTENTION DES SOLUTIONS SATURÉES.

I-2-1 - Saturation des solutions.

Les solutions saturées sont obtenues en agitant un mélange d'eau et de sels, à température constante, jusqu'à ce que l'équilibre de solubilité soit atteint.

Le mélange est préparé en pesant une quantité déterminée d'un ou de plusieurs sels et en ajoutant la quantité convenable d'eau. La composition de chaque mélange est choisie de façon à déterminer le diagramme avec précision au moyen d'un minimum de points.

Le mélange est introduit dans un flacon. La quantité mise en oeuvre est telle que le flacon n'est rempli au maximum qu'aux deux tiers, ceci pour permettre une bonne agitation du mélange par basculement du flacon dans le thermostat.

Dans toutes nos déterminations, l'équilibre de solubilité est atteint "par le haut". Le mélange est porté à une température de quelques degrés supérieure à celle du thermostat et agité, puis le flacon est placé dans le thermostat.

Cette façon d'opérer évite le risque d'aboutir à des équilibres métastables, fréquents avec les sels de fer.

On considère que l'équilibre est atteint lorsque la densité et la composition de la solution demeurent constantes. Le temps nécessaire pour y parvenir dépend surtout

de la température mais aussi des sels présents.

Pour chacune des températures envisagées, la durée minimale d'agitation nécessaire a été déterminée par des essais préliminaires et nous avons ensuite, pour l'ensemble des déterminations de solubilité, majoré largement ce temps, de façon à être certains d'avoir atteint l'équilibre.

Ces temps ont été trois jours à 40°, cinq jours à 20°, sept jours à 0°. A cette dernière température, nous avons même dû prolonger l'agitation pendant quinze jours lorsque la phase solide était le sulfate de potassium car ce sel ne précipite que très lentement de sa solution saturée.

Tout au long de nos essais nous avons vérifié que les solutions étaient à l'équilibre en "doublant" certains mélanges par des mélanges analogues ayant subi une agitation plus longue. Nous n'avons pratiquement pas trouvé de différences entre eux lorsque les plus courtes durées d'agitation avaient les valeurs indiquées ci-dessus.

I-2-2 - Produits utilisés.

I-2-2-1 - Sulfate de potassium

Le sel du commerce PROLABO R.P. est très satisfaisant.

I-2-2-2 - Chlorure de potassium

Nous avons utilisé soit le sel PROLABO R.P., soit le produit commercial brut purifié par deux recristallisations.

Ces recristallisations peuvent se faire de la façon habituelle : dissolution à chaud, filtration chaude, cristallisation par refroidissement et séparation des cristaux. Ces opérations ont lieu l'une après l'autre de façon discontinue. Nous avons mis au point un appareillage permettant de faire la recristallisation de façon continue, toutes les opérations unitaires étant faites simultanément.

L'appareil est représenté sur la figure 2.

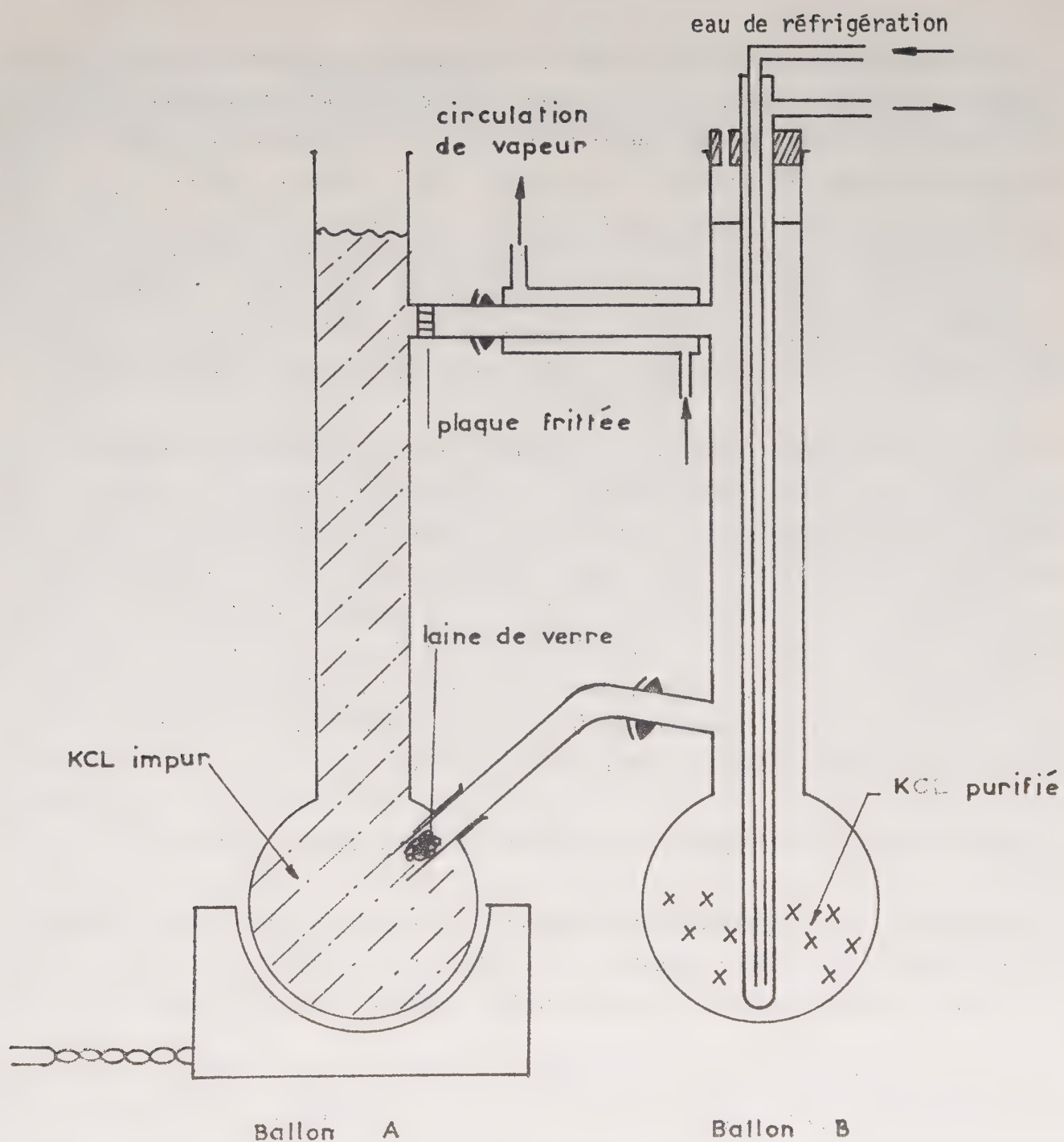


Fig : 2 — APPAREIL DE RECRISTALLISATION EN CONTINU

Il se compose de deux ballons de 500ml A et B surmontés chacun d'un col de longueur 300mm et de diamètre 30mm. Les deux cols sont reliés par une tubulure horizontale à la partie supérieure et par une tubulure coudée à la partie inférieure. Une plaque de verre fritté de porosité 3 est placée dans la tubulure supérieure et assure la filtration, de même qu'un tampon de laine de verre placé dans la tubulure inférieure. Une jaquette pour circulation de vapeur est prévue sur la tubulure supérieure. Le ballon A est chauffé à l'aide d'un chauffe ballon électrique. Un tube de verre à double paroi parcouru par de l'eau permet de refroidir le ballon B. Les portions des tubulures fixées sur le col de chaque ballon sont reliées par des rodages.

Le ballon A est rempli d'eau et de chlorure de potassium impur. Le ballon B est rempli d'eau distillée ou d'une solution de chlorure de potassium. Le ballon A est chauffé et le mélange entre en ébullition. L'appareil fonctionne alors suivant le principe du thermosiphon. La solution chaude passe du ballon A dans le ballon B par la tubulure supérieure en étant filtrée à son passage sur la plaque frittée. Elle contribue à concentrer la solution du ballon B et lorsque celle-ci est saturée, la solution arrivant du ballon A laisse précipiter des cristaux de chlorure de potassium purifié. Par la tubulure inférieure, une solution peu concentrée, ou saturée à la température du ballon B repasse dans le ballon A.

Il suffit ensuite de récupérer les cristaux précipités dans le ballon B.

Le tampon de laine de verre sert à filtrer la solution qui passe dans le ballon B par la tubulure inférieure avant que ne soit amorcé le thermosiphon. Cet amorçage se fait de lui-même lorsque la solution dans le ballon A entre en ébullition.

Deux recristallisations, par cette méthode ou par le procédé habituel, donnent un produit de qualité égale à celle du sel commercial de pureté garantie.

- I-2-2-3 - Sulfate ferreux

Le sel commercial de pureté garantie étant toujours oxydé, il est nécessaire de le réduire.

La réduction se fait à chaud, par de l'hydrogène préparé "in situ" par réaction d'acide sulfurique sur de la poudre de fer très pur. La température choisie est de 64° C, à laquelle la solubilité du sulfate ferreux est maximale (55,2g pour 100g d'eau) Après réduction et disparition de l'acide en excès (absence de réaction rouge au thiocyanate et pH voisin de 4), la solution est filtrée par aspiration à travers une plaque frittée de porosité 4. Le refroidissement laisse déposer des cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Toutes ces opérations se font sous atmosphère inerte. Après séchage, un lavage à l'éthanol avant l'emploi dissout les traces de sulfate ferrique qui auraient pu apparaître pendant le stockage. L'alcool est éliminé par séchage soit dans un courant d'argon ou d'azote, soit sous pression réduite à température ambiante.

I-2-2-4 - Chlorure ferreux

Ce dernier sel est en général encore plus oxydé que le sulfate ferreux. La réduction du chlorure se fait de façon analogue à celle du sulfate.

Le sel à réduire est mélangé à une quantité d'eau déterminée. Le chauffage provoque la dissolution. La réduction se fait par action d'acide chlorhydrique sur du fer très pur en poudre vers 70-80° C. Comme pour le sulfate ferreux et également sous atmosphère inerte, la solution est filtrée par aspiration sur une plaque frittée.

La solution ainsi obtenue est utilisée à la préparation des mélanges d'eau et de sels sans attendre la cristallisation.

Nous opérons ainsi car l'oxydabilité du chlorure ferreux ne permet pas d'avoir un sel solide absolument exempt de sel ferrique.

- I-2-2-5 - Eau

Nous avons utilisé de l'eau distillée, débarrassée de l'oxygène et de l'anhydride carbonique qu'elle pouvait encore contenir par ébullition pendant quelques heures avec barbotage d'azote.

I-3 - PRELEVEMENTS.

Lorsque les flacons ont subi une agitation suffisamment prolongée pour la réalisation des équilibres, ils sont placés sur le support fixe, immergés jusqu'au col dans le bain thermostatique, pour permettre la décantation de la phase solide. Cette décantation est rapide avec les sels de potassium. Par contre avec les sels ferreux (sulfate et sels doubles) il est parfois nécessaire d'attendre vingt quatre heures pour obtenir un liquide surnageant limpide.

Les prélèvements de solution en vue de l'analyse et de la mesure de la densité sont faits par aspiration dans une pipette. A 0° C et 20° C, cela ne pose aucun problème ; à 40° C il est nécessaire de chauffer la pipette au préalable sur la flamme d'un bec de gaz pour éviter des cristallisations sur ses parois.

La solution à analyser est introduite aussitôt dans un pèse-filtre taré qui est ensuite pesé exactement.

I-4 - OXYDATION DES SOLUTIONS FERREUSES.

Pour éviter l'oxydation des solutions ferreuses, très sensibles à l'action de l'air, nous avons effectué nos mélanges et bouché les flacons sous atmosphère d'argon.

Malgré cela, les mélanges étant restés trois jours à 40° C présentaient une oxydation notable. Il a été nécessaire d'ajouter dans ce cas quelques gouttes d'acide pour amener le pH de la solution lors du mélange à la valeur de 3 approximativement. Lors de l'ouverture des flacons, le pH était revenu à 4 environ et la solution ne présentait pas alors de signes d'oxydation.

Les prélèvements sont faits rapidement dès l'ouverture des flacons. Après pesée, les solutions sont diluées dans de l'eau acidulée, les solutions ferreuses acides s'oxydant beaucoup moins vite que les solutions neutres.

Les solutions saturées dont l'analyse révélait la présence de fer ferrique ont été éliminées.

I-5 - DETERMINATION DES DENSITES.

Les densités ont été mesurées par pesée d'un volume connu de solution en utilisant des pycnomètres à liquide du type classique. La précision obtenue est d'autant meilleure que le volume du réservoir est plus grand et le diamètre du capillaire plus petit. Le volume du réservoir étant voisin de 10ml et le diamètre du capillaire de 1mm, une erreur de 1mm sur l'ajustage du niveau au trait de jauge entraîne une erreur sensiblement égale à une unité de la quatrième décimale sur la densité.

La reproductibilité de nos déterminations nous permet de donner la quatrième décimale à deux unités près.

Cette précision exige l'observation d'un certain nombre de précautions telles que l'étalonnage des pycnomètres à l'eau distillée bouillie et un essuyage soigneux avant pesée pour éviter toute trace d'humidité à la surface du verre. La mesure d'une densité est effectuée de la façon suivante : le pycnomètre séché et taré est rempli de solution. Il est maintenu dans le thermostat pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique. Puis on ajuste au trait de jauge et on pèse.

Pour chaque température, l'étalonnage des pycnomètres ayant été fait avec de l'eau à la température considérée, nous donnerons dans le chapitre III les densités :

d_{0}^{0} , d_{20}^{20} et d_{40}^{40} .

I-6 - DETERMINATION DE LA NATURE DES PHASES SOLIDES.

L'observation visuelle ou à l'aide du microscope des phases solides saturant les solutions pour l'appréciation de la nature de ces phases solides est insuffisante.

Il est préférable de déterminer leur composition exacte.

Les méthodes des "ensembles" et des "restes" dont nous nous sommes servis dans ce but font appel à la droite de conjugaison. Rappelons que cette droite joint, sur le diagramme représentatif d'un système, le point figuratif de la solution saturée au point figuratif de la phase solide ; tout autre point de cette droite représente un mélange hétérogène formé de la phase solide et d'une certaine quantité de solution saturée. Lorsque différentes solutions sont saturées en une même phase solide, les droites de conjugaison forment un faisceau convergent au point figuratif du solide.

I-6-1 - Méthode des ensembles.

L'ensemble est constitué de la totalité de la solution saturée et de la phase solide en équilibre avec cette solution. La composition de l'ensemble est connue quand les quantités d'eau et de sels introduites dans un flacon ont été mesurées. Lorsque les points figuratifs de l'ensemble et de la solution sont situés très près l'un de l'autre, la détermination de la nature des phases solides par cette méthode devient très imprécise.

I-6-2 - Méthode des restes.

Cette méthode est due à SCHREINEMAKERS. Un "reste" est constitué de la phase solide imbibée de solution saturée. Les compositions de la solution et du reste fournissent deux points de la droite de conjugaison. Moins il y a de solution imbibant le reste, plus son point figuratif est éloigné de celui de la solution. Cela revient à dire que l'on a intérêt à opérer sur un reste contenant le moins possible de phase liquide pour déterminer la composition de la phase solide avec la plus grande précision.

Pour mettre en oeuvre cette méthode, il convient donc, lorsque les prélèvements de solution saturée ont été effectués, d'aspirer la phase liquide avec une pipette de manière à l'éliminer le mieux possible, puis à prélever les cristaux humides et, après pesée, à les soumettre à l'analyse.

CHAPITRE 2

METHODES ANALYTIQUES

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent chaque solution saturée a fait l'objet d'une analyse complète. Le prélèvement, après pesée, est dilué dans un ballon jaugé. Tout le matériel jaugé utilisé, (pipettes, burettes, ballons,) était du matériel étalon garanti ou vérifié par nous-mêmes en ne tolérant pas d'erreur d'étalonnage supérieure à 0,2 %.

Dans le cas des solutions monosalines, un seul ion a été dosé ; pour les solutions bisalines homoioniques (systèmes ternaires) il suffisait de doser deux ions, mais souvent la détermination du troisième a servi de vérification. Enfin, pour les solutions du système quaternaire, trois ions devaient être dosés et souvent le quatrième à titre de vérification.

La détermination de la nature des phases solides nécessitant dans la quasi totalité des cas l'analyse du reste, le dosage des ions présents dans les solutions saturées et le dosage des restes ont rendu indispensables des centaines d'analyses.

Il importait donc que les méthodes choisies soient précises et rapides pour chaque espèce, seule ou en présence de quantités variables des autres.

C'est pour répondre à ces exigences que nous avons choisi ou mis au point les méthodes analytiques décrites ci-après.

2-1 - DOSAGE DE L'ION FERREUX.

La méthode utilisant l'action oxydante du bichromate sur l'ion ferreux permet de doser celui-ci ; elle permet également le dosage de la totalité des ions ferreux et ferriques si l'on a pris soin de réduire ces derniers au préalable et d'éliminer l'excès de réducteur.

Nous avons suivi le mode opératoire suivant, préconisé par CHARLOT (18).

Les réactifs nécessaires sont :

HCl 6N

H₂SO₄ 6N

H₃PO₄ concentré

Solution stanneuse : 150g de S_nCl₂, 2H₂O

HCl 6N q.s.p. 1 000 ml.

HgCl₂ à 5 %

diphénylamine sulfonate de baryum à 0,2 % dans l'eau

solution de bichromate de potassium N/10.

Lorsqu'on désire doser les ions ferriques, leur réduction et l'élimination de l'excès de réducteur s'opère ainsi : à la solution à doser on ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique 6N, chauffe au voisinage de l'ébullition et verse goutte à goutte la solution de chlorure stanneux jusqu'à disparition des complexes ferrichlorures jaunes. On termine par l'addition d'une goutte en excès, en évitant soigneusement un plus grand excès, puis on refroidit sous un courant d'eau. On ajoute ensuite, en une seule fois, 10 ml de chlorure mercurique et on attend deux à trois minutes ; il se forme du chlorure mercureux blanc et si l'on a bien opéré le précipité doit être très peu abondant.

Le dosage des ions ferreux alors seuls présents dans la solution se poursuit ainsi : Addition (soit à la solution ferreuse à doser, soit au mélange obtenu précédemment)

de 100 ml d'eau distillée, 10 ml d'acide sulfurique 6N, 5 ml d'acide orthophosphorique concentré et 6 à 8 gouttes de la solution de diphénylamine sulfonate de baryum qui sert d'indicateur. Titration finale par du bichromate N/10 sous agitation.

La couleur verte de Cr^{3+} apparaît. Le virage, très net, a lieu lors de l'apparition de la couleur violette.

L'acide phosphorique ajouté forme un complexe avec les ions ferriques formés au cours du dosage, ce qui a pour avantages :

- de faire disparaître la couleur de Fe^{3+} et de rendre ainsi l'observation du virage plus facile
- d'abaisser le potentiel du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et de favoriser ainsi l'oxydation de Fe^{2+} .

La précision de ce dosage est de 0,2 à 0,3 %.

2-2 - DOSAGE DE L'ION CHLORURE.

L'ion chlorure est dosé par le nitrate d'argent à l'aide d'une électrode d'argent comme indicatrice et d'une électrode au calomel à chlorure de potassium saturé comme référence. Une allonge remplie d'une solution de nitrate de potassium prolonge l'électrode de référence et évite la diffusion des ions chlorures de l'électrode au calomel dans la solution à doser.

La différence de potentiel entre les deux électrodes en fonction du volume de nitrate d'argent N/10 ajouté est lue sur un millivoltmètre électronique TACUSSEL du type S6.

Le dosage est fait en milieu acide en ajoutant 5 ml d'acide nitrique concentré à la solution à doser diluée dans environ 150 ml d'eau.

La précision de l'analyse est ici encore de 0,2 à 0,3 %.

Les ions sulfate ne gênent pas, le sulfate d'argent étant soluble en milieu acide. Le fer peut interférer s'il est présent en quantités importantes (100 fois plus concentré que le chlorure). On peut alors l'oxyder puis le masquer par addition d'un complexant comme la triéthanolamine.

2-3 - DOSAGES THERMOMETRIQUES.

Peu de méthodes permettent de doser facilement le sulfate et le potassium dans de bonnes conditions de précision et de rapidité. L'analyse thermométrique, d'application encore peu répandue a retenu spécialement notre attention : cette technique nous ayant vraiment donné toute satisfaction pour ces deux types de dosages, nous croyons utile de donner quelques détails sur son principe et ses conditions de mise en oeuvre.

2-3-1 - Généralités sur l'analyse thermométrique.

Cette méthode consiste à suivre la variation de température d'une solution dans laquelle une réaction a lieu lors de l'addition d'un réactif. Le phénomène étant suivi en fonction de la quantité de réactif ajouté la courbe obtenue : "l'enthalpogramme", permet de déterminer le début et la fin de la réaction. A la différence de la calorimétrie, ce n'est pas la variation d'enthalpie ΔH de la réaction qui est mesurée, mais simplement la variation d'une grandeur dépendant de cette variation d'enthalpie.

DUTOIT et GROBET (26) qu'on peut considérer comme les initiateurs de cette méthode utilisaient, en 1921, un Dewar comme vase à réaction, une burette calorifugée et un thermomètre au centième de degré. La procédure était manuelle et discontinue. Le réactif était ajouté à des intervalles de temps égaux et la température notée après chaque addition. Cet appareillage et ce processus sont encore en usage dans quelques laboratoires.

En 1953, LINDE, ROGERS et HUME (47) ont décrit un appareillage utilisant une thermistance comme élément détecteur des variations de température et une burette à débit constant. La courbe de dosage est tracée directement par un enregistreur. Ce montage est à la base de tous les appareillages modernes automatiques d'analyse thermométrique.

Cette méthode d'analyse permet l'étude de nombreuses réactions : protolyse, complexation, précipitation, oxydo-réduction, réactions en milieu non aqueux, aussi bien de façon qualitative que quantitative.

2-3-2 - Appareillage - Mode opératoire.

Nous avons utilisé un appareillage mis au point par l'équipe du Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON. La société SOLYREG en a assuré la réalisation.

Cet appareillage se compose de quatre parties essentielles :

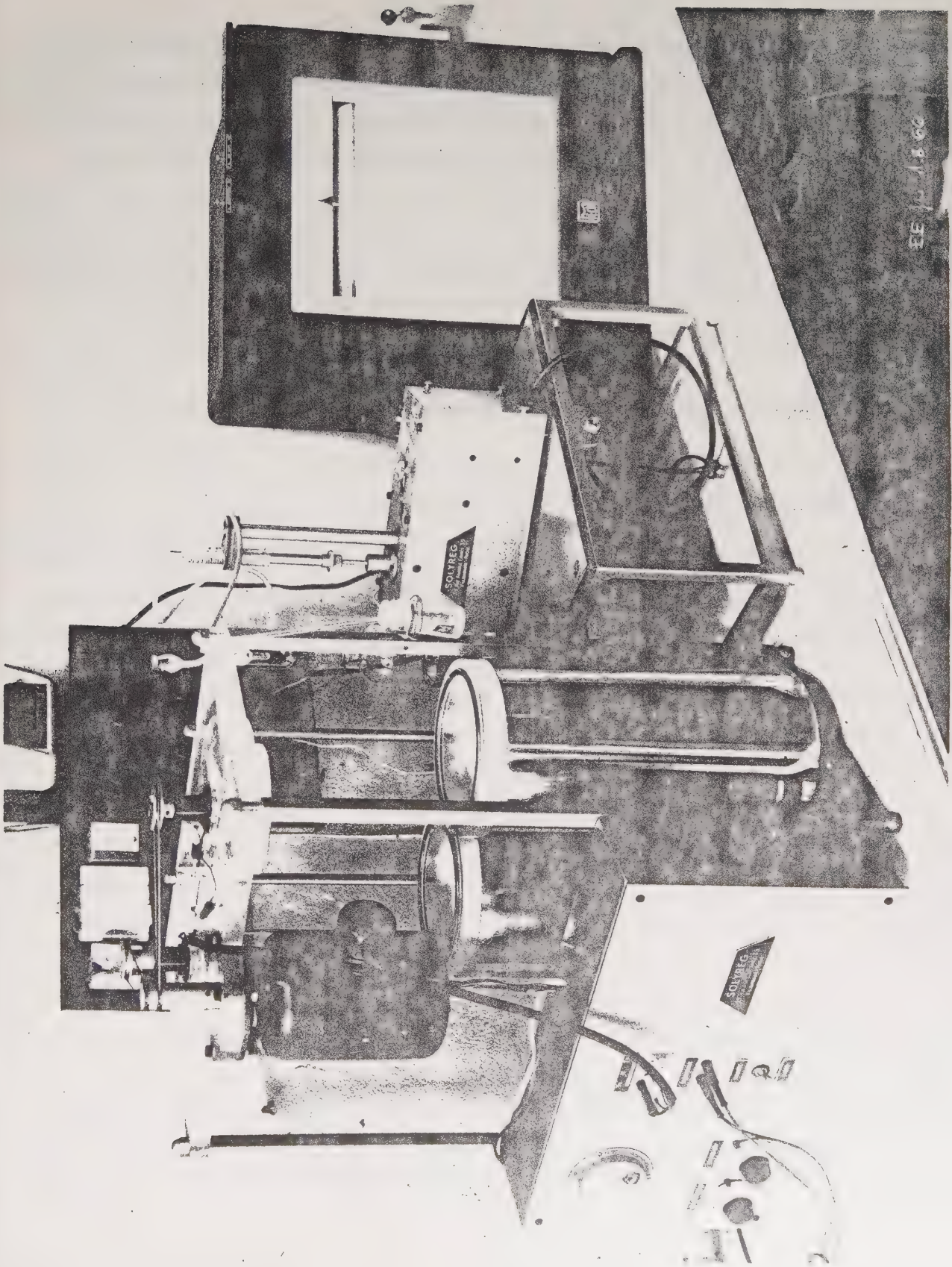
- une burette automatique
- un titrimètre
- un pont de mesure
- un potentiomètre enregistreur.

La figure 3 représente une photographie de cet ensemble.

2-3-2-1 - Burette automatique

La burette automatique est constituée d'une seringue de 10 ml en verre calibré placée verticalement dans laquelle un moteur synchrone fait se mouvoir un piston de téflon ou de polychlorure de vinyle par l'intermédiaire d'un jeu d'engrenages et d'une crémaillère. Le moteur est muni d'un réducteur et d'un embrayage à friction. A la sortie du réducteur, l'axe tourne à la vitesse de 1 tour en 10 minutes. Le jeu d'engrenages constitue une boîte de vitesses rudimentaire qui permet d'obtenir trois débits dans les rapports 1-2-4.

Figure 3



Un robinet à trois voies soudé à la partie supérieure de la burette permet le remplissage ou l'écoulement du titrant. Le remplissage de la burette s'effectue en faisant descendre le piston à l'aide d'un volant moleté. L'embrayage à friction dont est équipé le moteur ne nécessite pas le débrayage du réducteur et du jeu d'engrenages.

Un tube capillaire de 5mm de diamètre et long de 15cm constitue la pointe de la burette. Les tubes de connexion entre la burette et le réservoir de titrant d'une part, la burette et le tube capillaire d'autre part, sont en "versilic".

Les débits de la burette sont voisins de 0,08 ml/min, 0,16 ml/min et 0,32 ml/min.

2-3-2-2 - Titrimètre

Le titrimètre est formé de deux récipients cylindriques identiques ; chaque cylindre en acier inoxydable contient un vase Dewar de deux litres maintenu et isolé par du polystyrène expansé. A l'intérieur du vase Dewar se trouve un récipient en verre Pyrex à fond rond de 0,5 l environ, lui-même maintenu en place par le même isolant. Les solutions à titrer sont placées dans un récipient en verre qui s'ajuste exactement dans le précédent. Les deux cylindres d'acier sont mobiles chacun sur un axe vertical et viennent s'appliquer contre une plaque de plexiglass. Ce couvercle constitue la partie supérieure du titrimètre et porte le dispositif d'agitation des solutions. Un seul moteur assure l'entraînement de deux pales d'agitation, par l'intermédiaire de deux courroies et de deux poulies. Les pales tournent environ à la vitesse de 600 tours/min ce qui produit une agitation suffisante pour homogénéiser les solutions même en présence de précipités. Au dessus de chaque récipient de titrage, deux trous sont percés à travers le couvercle de plexiglass pour permettre le passage des thermistances et de la pointe de la burette.

L'ensemble est complété par un coffret renfermant les commandes du pont de mesure.

Au cours d'un dosage, l'un des récipients contient une quantité connue de la solution;

l'autre une même quantité de la même solution servant de témoin. Le détecteur donne la variation de température entre la solution témoin et la solution dosée.

2-3-2-3 - Pont de mesure

Dans un titrage thermométrique, il ne s'agit pas, comme en calorimétrie, de mesurer exactement une variation de température, mais d'utiliser cette variation pour suivre, avec une bonne sensibilité, une réaction en fonction du temps.

Il n'est donc pas nécessaire que le détecteur puisse apprécier des variations de température en valeur absolue mais il importe qu'il ait une bonne sensibilité.

La thermistance est l'organe qui satisfait le mieux à ces conditions. L'étude critique de l'utilisation des thermistances dans les dosages thermométriques a été faite par RONDEAU (62).

Le pont de mesure de notre appareillage utilise deux thermistances, une pour chaque bac du titrimètre, montées dans un pont destiné à suivre leurs variations de résistance en fonction de la température.

Le pont de mesure est représenté sur la figure 4. Deux branches adjacentes de ce pont sont deux thermistances T_1 et T_2 , identiques, SIEMENS type K17, de résistance nominale $2\,500\,\Omega$ à 25°C . Le pont est complété par une résistance fixe R_1 , de $2\,500\,\Omega$ et une résistance variable R_2 de 0 à $10\,000\,\Omega$. La branche centrale du pont est reliée à un potentiomètre enregistreur E. L'alimentation du pont est assurée par une pile P de 3 volts et un potentiomètre Rh servant de rhéostat, et contrôlée par un voltmètre 0-3 volts.

Le choix des thermistances a été fait en tenant compte des considérations suivantes :

- les pentes des caractéristiques des thermistances (courbes donnant les variations de la résistance en fonction de la température) sont plus élevées pour celles dont la résistance à une température donnée est la plus élevée.

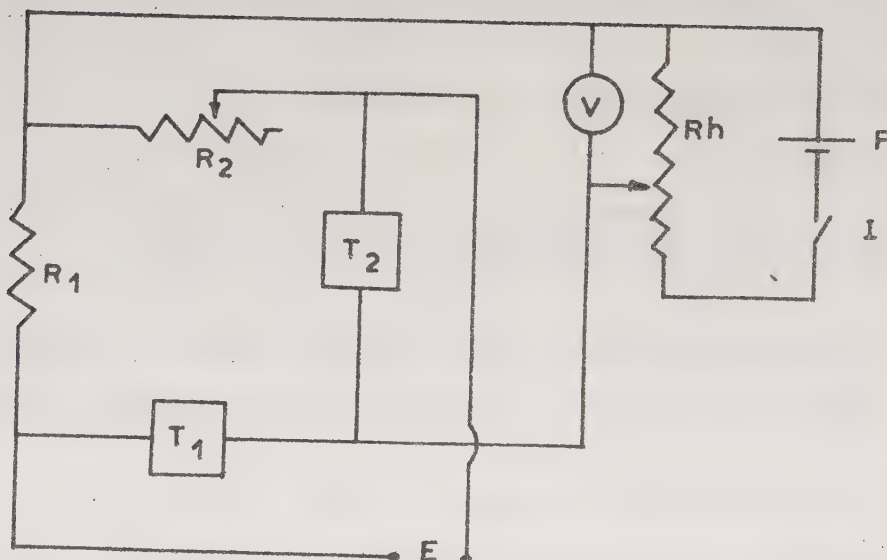


Figure 4

- les combinaisons de thermistances en série ou en parallèle ne confèrent pas aux systèmes ainsi formés des pentes plus fortes que celles des thermistances simples.

- l'impédance du pont de mesure doit être inférieure à l'impédance d'entrée du potentiomètre enregistreur.

- il n'est pas bon de faire traverser la thermistance par des courants d'intensité élevée. Avec le montage utilisé, la tension d'alimentation du pont ne doit pas être supérieure à 1 volt pour conserver, à la thermistance une bonne sensibilité. Si l'effet thermique est peu intense, il est préférable d'agir sur la gamme de sensibilité de l'enregistreur plutôt que d'augmenter la tension d'alimentation du pont de mesure dans le but d'amplifier sa réponse.

2-3-2-4 - Potentiomètre enregistreur

La variation de température dans la solution dosée se traduit par une variation de la résistance de la thermistance correspondante, ce qui introduit une tension de déséquilibre dans la branche centrale du pont. Cette tension est appliquée aux bornes d'un potentiomètre enregistreur MECI du type SPEEDOMAX S13. Cet appareil, dont la largeur d'échelle est 250mm possède un décaleur d'origine à 4 positions et un commutateur de changement de sensibilité qui permet d'avoir sur toute l'échelle les gammes suivantes : 0-1mV ; 0-2,5mV ; 0-5mV ; 0-10 mV et 0-25 mV. Ce dispositif permet d'ajuster la sensibilité de l'enregistreur à l'effet thermique de la réaction étudiée.

La vitesse de déroulement du papier a été choisie et fixée à 15,24mm/minute.

2-3-2-5 - Mode opératoire général

Dans chaque récipient de dosage sont placées les solutions à doser, les réactifs nécessaires à la réaction, et de l'eau éventuellement (si l'on opère en milieu aqueux) de façon à amener le volume total à être compris entre 70 et 100ml. Les cylindres d'acier sont remontés sous le couvercle. L'agitation est mise en marche. Le pont de mesure est alimenté sous la tension convenable et équilibré.

L'enregistrement se présente alors sous la forme d'une droite (ligne de base), l'indication du potentiomètre étant constante. Il se peut que cette indication varie légèrement, c'est à dire que la ligne de base présente une certaine dérive. Cela provient de ce que les deux parties de l'appareillage ne sont pas parfaitement symétriques et surtout de ce que les solutions dans chaque récipient ne sont pas exactement en équilibre thermique avec l'enceinte adiabatique qui les entoure. Pour éviter cela il est bon de placer l'appareil dans un endroit où la température n'est pas soumise à de brusques variations et de préparer les solutions un peu à l'avance dans la mesure du possible. Lorsque la ligne de base est stabilisée, la pointe de la burette est introduite dans l'un des bacs et le moteur de celle-ci mis en route. Une brusque variation de pente apparaît alors sur l'enthalpogramme (brisure de début de réaction). A la fin de la réaction, une seconde brisure apparaît et l'enthalpo-

gramme se poursuit par un segment de droite dont la pente est peu différente de celle de la ligne de base. Lorsque l'enregistrement s'est poursuivi pendant quelques centimètres après la seconde brisure, la pointe de la burette peut être retirée et chaque appareil arrêté.

Ensuite le dosage dans le second bac peut être fait de la même manière, le premier servant alors de témoin.

La longueur d'enregistrement entre les deux brisures permet de trouver la quantité de produit dosé.

2-3-2-6 - Etalonnage

Pour un rapport donné de la boîte de vitesses de la burette, il est possible de mesurer son débit par pesée de la quantité d'eau délivrée pendant un temps donné.

Il est plus simple d'étalonner la burette dans des conditions identiques à celles de son emploi lors des dosages en effectuant une réaction connue. Dans les bacs de titrage sont placées des quantités mesurées d'une solution titrée et éventuellement les réactifs nécessaires et de l'eau. Le dosage est mis en route et le réactif antagoniste versé à l'aide de la burette. Un calcul simple donne le débit de la burette.

Exemple - Dans les bacs sont placés 20ml HCl N/10 et 50 ml d'eau. Dans la burette est une solution exactement molaire d'ammoniaque. La longueur entre les deux brisures de l'enthalpogramme est de 196mm. La vitesse d'enregistrement est de 15,24 mm/minute.

La réaction a duré : $196/15,24 = 12,861$ minutes.

Elle a nécessité : 2 ml d'ammoniaque

Le débit de la burette est donc : $2/12,861 = 0,1555\text{ml/minute}$.

Il est également possible de faire correspondre à la longueur de l'enregistrement le nombre de moles de titrant versé pendant le temps qu'a duré la réaction.

Exemple - Plaçons nous dans les conditions de l'exemple précédent.

Le dosage de 20 ml d'acide chlorhydrique N/10 donne une longueur d'enregistrement de 196mm et a nécessité 2×10^{-3} ion gramme OH^- .

Donc le débit peut être exprimé en moles versées par millimètre enregistré.

Il sera alors, pour cette réaction de :
$$\frac{2 \times 10^{-3}}{196} = 1,020 \times 10^{-5} \text{ moles/mm.}$$

Cette seconde méthode, utilisable lorsque les coefficients stoechiométriques de la réaction sont connus ne nécessite pas la présence d'un réactif titré dans la burette puisque l'étalonnage de ce réactif est fait en même temps que celui de cette dernière.

2-3-2-7 - Avantages propres à cet appareillage

Lors d'un dosage thermométrique, la température de la solution est influencée par divers facteurs :

- chaleur de réaction
- énergie d'agitation
- énergie dissipée dans la thermistance
- chaleur de dilution du titrant dans la solution dosée
- chaleur apportée ou absorbée par le titrant ajouté si celui-ci n'est pas à la température de la solution dosée
- échanges thermiques avec l'extérieur.

Les causes de variation de température autres que la variation d'enthalpie de la réaction sont gênantes. En construisant le titrimètre, nous avons cherché à diminuer leur contribution.

- On peut considérer que l'adiabatisme de chaque enceinte est pratiquement réalisé
- Le montage symétrique avec deux bacs et deux thermistances permet d'annihiler les énergies d'agitation et de dissipation thermique dans les thermistances.
- En préparant le titrant un peu à l'avance, toutes les solutions sont à la température du laboratoire. Le titrant sera légèrement plus froid que la solution en

fin de réaction si celle-ci est exothermique, mais cela a fort peu d'influence, la variation de température au cours d'une réaction dépassant rarement 0,1 degré.

- Seule la chaleur de dilution du titrant dans la solution n'est pas éliminée lorsque l'on utilise l'appareillage suivant le mode opératoire général précédemment décrit, que nous pouvons qualifier de "semi-différentiel". Dans les dosages que nous avons effectués le titrant était à des concentrations de l'ordre de une mole par litre. La chaleur de dilution était alors très faible si bien que son influence était négligeable, le segment se trouvant après la brisure finale sur l'enthalpogramme ayant bien souvent sensiblement la même pente que la ligne de base. (Notons que cette différence de pente entre la ligne de base et le segment se trouvant après la brisure finale tient compte aussi de la différence des températures entre le titrant et la solution en fin de dosage).

Mais si la chaleur de dilution est importante, elle risque de masquer en partie la réaction. L'utilisation de l'appareillage en "différentiel" élimine cet inconvénient. Il faut procéder de la manière suivante : l'un des récipients de titrage contient la solution à doser, l'autre de l'eau. Deux burettes versent dans chaque bac le même réactif avec le même débit. Les variations de température dans chaque bac dues à la dilution du titrant s'annihilent et seule la chaleur de réaction intervient dans le déséquilibre du pont de mesure.

Le temps d'un dosage est proportionnel à la quantité de substance dosée. Nous verrons dans les applications de la méthode thermométrique qu'il est bon que les longueurs mesurées entre les brisures initiales et finales soient de 10 à 30 cm. Le temps correspondant est de 7 à 20 minutes. Il convient d'ajouter à ce temps celui nécessaire à la préparation du dosage, notamment si l'on constate une dérive de la ligne de base au début de l'agitation.

Il est recommandé dans toute analyse quelle que soit la méthode employée, de faire deux fois le titrage d'une solution à doser. La présence dans chaque bac de la solution à doser rend la double détermination très aisée sans qu'il y ait de perte de temps correspondant à deux préparations de dosage. En effet, après le premier

dosage, la ligne de base présente la même pente : qu'avant celui-ci et le dosage dans le second bac peut être mis en route aussitôt.

D'autre part, pour que l'effet thermique soit le plus linéaire possible, il importe que le volume de la solution au cours du dosage varie peu. Cette augmentation de volume due à l'addition du titrant contribue à diminuer la pente de l'enthalpogramme dans la partie correspondant à la réaction. Il faut donc que le titrant soit concentré mais pas trop car alors sa chaleur de dilution qui est d'autant plus importante qu'il est plus concentré vient contrarier l'avantage apporté par sa concentration élevée.

En pratique nous utiliserons le plus souvent des solutions molaires et le volume ajouté lors du dosage sera de 1 à 3 ml.

2-3-3 - Dosage de l'ion sulfate.

2-3-3-1 - Rappel de quelques méthodes

Le dosage gravimétrique du sulfate précipité par un sel de baryum est une opération courante mais les manipulations effectuées sont longues et délicates.

Il existe des méthodes volumétriques de dosage de cet ion. La précipitation du sulfate de plomb peut être faite en milieu eau-acétone en utilisant la dithizone comme indicateur de l'excès d'ions Pb^{2+} . Le virage est du vert au pourpre. La présence d'ions chlorure gêne ce dosage.

Il est également possible de suivre la précipitation du sulfate de baryum, avec le rhodizonate comme indicateur. Cette méthode est rapide mais peu précise.

Il existe aussi une méthode complexométrique où le sulfate est précipité par un excès d'ions baryum. Le dosage en retour de l'excès de baryum par l'EDTA permet de doser le sulfate. Cette méthode ne nous a pas donné de bons résultats.

La possibilité de dosage thermométrique du sulfate a été signalée pour la première fois par DEAN et WATTS (21) en 1924 et utilisée par ces auteurs pour doser le sou-

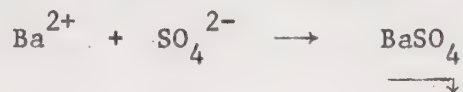
fre dans des pyrites après oxydation. Les résultats de ces auteurs étaient comparables à ceux donnés par la gravimétrie. MAYR et FISCH (51) en 1929 ont fait de nouveaux essais et ont conclu qu'il y avait lieu de faire des réserves à cause de l'influence de certains cations. Ces deux groupes d'auteurs utilisaient un thermomètre pour suivre l'effet thermique de la réaction.

PERCHEC et GILOT (57) ont fait le dosage du sulfate en utilisant une thermistance comme détecteur de température. Ces auteurs ont estimé que ce procédé convenait pour doser 0,01 ion gramme sulfate, le volume mis en oeuvre dans le dosage étant 100 ml.

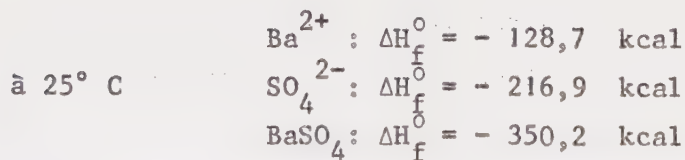
Nous avons amélioré ce dosage du sulfate afin de pouvoir opérer dans de bonnes conditions de précision sur des solutions environ dix fois plus diluées.

2-3-3-2 - Méthode thermométrique de dosage de l'ion sulfate

Nous avons donc utilisé la réaction de précipitation du sulfate de baryum :



Les données thermodynamiques (63) permettent de calculer la variation d'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies de formation des espèces intervenant dans la réaction :



d'où pour la réaction : $\Delta H^0 = -4,6 \text{ kcal/mole}$

Cette réaction est donc faiblement exothermique. Cela explique que les auteurs n'ayant pas à leur disposition un appareillage permettant de détecter de très faibles effets thermiques n'aient pas pu doser des quantités inférieures à 10^{-2} ion - gramme sulfate.

Les conditions opératoires sont les suivantes : le titrant contenu dans la burette est une solution molaire de chlorure de baryum. Le débit est celui correspondant à la vitesse intermédiaire de la burette (environ 0,16ml/minute). La solution à doser additionnée d'eau de façon que le volume total soit environ 80 ml, est placée dans les deux récipients de titrage. On peut effectuer le dosage dans des solutions dont le pH est compris entre 1 et 6. La tension d'alimentation du pont est de 0,8 volt et la gamme de sensibilité de l'enregistreur est 0 - 2,5 mV.

La figure 5 représente l'enthalpogramme d'un dosage de sulfate de potassium dans ces conditions.

La tableau I rassemble les résultats de nos mesures (moyenne des longueurs de deux dosages) sur cinq solutions contenant des quantités différentes de sulfate.

TABLEAU I

Dosage de K_2SO_4 M/10 par $BaCl_2$ M

Débit de la burette : 0,1555 ml/minute soit $1,020 \times 10^{-5}$ ig Ba^{2+} /mm

10^{-4} ig SO_4^{2-}	longueur théorique mm	longueur trouvée mm	écart absolu mm	écart relatif %
5	49	49,5	+ 0,5	+ 1
10	98	97,5	- 0,5	- 0,5
15	147	147	0	0
20	196	196,5	+ 0,5	+ 0,3
25	245	245,5	+ 0,5	+ 0,2

Ces résultats montrent que ce dosage peut être fait avec une précision meilleure que 0,5 % pourvu que la longueur mesurée ne soit pas trop faible. En effet, l'erreur la plus grande est celle commise lors de la mesure de la longueur entre les deux brisures de l'enthalpogramme.

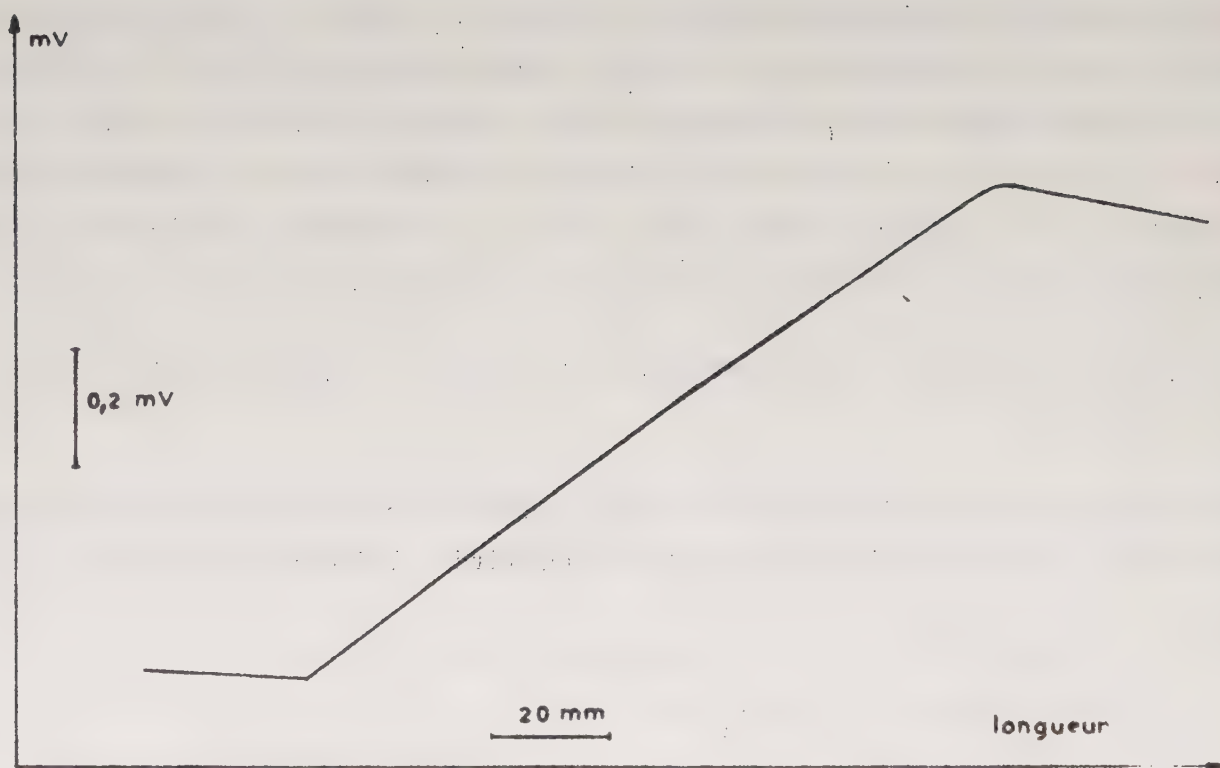


Figure 5

En pratique, il convient de faire en sorte que cette longueur mesurée ne soit pas inférieure à 100mm. Dans ces conditions le dosage des deux solutions contenues dans les deux bacs de titrage se fait environ en 35 minutes.

Quand nous avons appliqué cette méthode à la détermination du sulfate présent dans nos solutions saturées, nous n'avons pas utilisé de solutions de chlorure de baryum titrées exactement. L'étalonnage a été fait pour chaque solution, thermométriquement par des solutions titrées d'acide sulfurique suivant le processus

indiqué au paragraphe 2.3.2.6.

Nous avons également fait d'autres essais pour nous rendre compte de l'influence des ions présents lors des analyses faites pour l'établissement du diagramme. La présence dans la solution à doser d'ions K^+ ne gêne pas le dosage. Lorsque les ions Fe^{2+} et Cl^- sont présents à des concentrations telles que les rapports

$\frac{Fe^{2+}}{SO_4^{2-}}$ et $\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$ sont supérieurs à 20, les enthalpogrammes sont légèrement dé-

formés : les brisures sont arrondies. Une extrapolation est alors nécessaire.

Lorsque l'arrondi de la brisure est très prononcé et que l'extrapolation nécessaire risque d'entacher de dosage d'une erreur possible supérieure à 1 %, on peut alors ajouter à la solution à doser une quantité connue d'acide sulfurique étalonné et procéder ainsi à un dosage par différence.

Nous n'avons pas constaté avec ce mode opératoire d'erreur supérieure à 0,7 % lors des essais de ce type de dosage.

2-3-4 - Dosage du potassium.

2-3-4-1 - Généralités sur le dosage du potassium

Sommairement résumée, la littérature offre actuellement les méthodes suivantes pour doser le potassium :

- l'emploi de réactifs minéraux tels que l'acide chloroplatinique, l'acide perchlorique ou le cobaltinitrite de sodium qui ne permettent jamais des dosages rapides et qui se heurtent à de fréquentes interférences tout en nécessitant des protocoles rigoureux pour obtenir une bonne reproductibilité.
- l'emploi de réactifs organiques tels que l'acide tartrique, l'acide picrique auxquels on a substitué plus récemment la dipicrylamine et surtout les tétraphénylborates.
- les méthodes physiques qui présentent incontestablement l'avantage de la rapidité :

spectrophotométrie de flamme, spectroscopie par absorption atomique, analyse par activation, ces deux dernières convenant surtout pour le dosage de traces, et la spectrophotométrie de flamme nécessitant de nombreux étalonnages lorsque les compositions en ions autres que le potassium des solutions à doser varient.

2-3-4-2 - Rappel de quelques travaux sur la détermination du potassium par le tétraphénylborate de sodium

A la suite de leurs études sur les composés organo métalliques, WITTIG et ses collaborateurs (82) ont mis en évidence les propriétés analytiques des tétraphénylborationes. Ceux de sodium et de lithium sont solubles dans l'eau, stables et précipitent quantitativement les cations potassium, césium, argent, thallium, ammonium quaternaire, dans des solvants aqueux ou organiques.

Le tétraphénylborate de sodium est maintenant un réactif analytique courant, servant surtout à la détermination du potassium. En effet la solubilité du tétraphénylborate de potassium est à 25° C de 18×10^{-5} mole/litre, alors que le cobaltinitrite de potassium est soluble à 2×10^{-3} mole/litre.

Toutes les méthodes d'analyse du potassium à l'aide de ce réactif nécessitent la précipitation du tétraphénylborate de potassium. Ensuite divers procédés sont appliqués pour évaluer la quantité de potassium précipité.

Le rapport des masses $\frac{K}{KB(C_6H_5)_4} = 0,1091$ est favorable à la gravimétrie. Le pré-

cipité est alors filtré, lavé et séché à 105°. Cette méthode est sujette à beaucoup d'interférences dues aux ions présents.

De nombreuses méthodes volumétriques ont été proposées. Elles comprennent toutes la filtration du précipité, sa redissolution et le dosage du tétraphénylborate par un procédé utilisant une méthode volumétrique. Nous citerons quelques exemples.

..
RUDDORF et ZANNIER (64) font une redissolution dans un mélange d'eau et d'acétone et un dosage par l'argent, soit directement soit en utilisant la méthode de VOLHARD (65) (66).

..
SCHALL (68) remplace dans la méthode de RUDDORF et ZANNIER l'argent par un sel d'ammonium quaternaire et utilise un indicateur coloré approprié.

SPIER (76) propose une méthode d'oxydation par le cérium IV, méthode qui a été discutée par la suite.

FLASCHKA et ses collaborateurs (29) transforment par calcination le tétraphénylborate en métaborate, ce dernier étant ensuite dosé par acidimétrie.

Le dosage acidimétrique après passage sur colonne échangeuse d'ions a donné de bons résultats à HEGEMANN et PFAB (36).

FLASCHKA et ses collaborateurs (30) préconisent aussi l'attaque du tétraphénylborate par un sel mercurique et le dosage de l'acidité libérée.

Des méthodes physico chimiques permettent des dosages du potassium avec ou sans filtration préalable du précipité citons :

conductimétrie	RAFF et BROTZ (60), JANDER et ANKE (40)
ampérométrie	AMOS et SYMPSON (2)
polarographie	GESKE (35)
spectrophotométrie U.V.	PFLAUM et HOWICK (58)
turbidimétrie	de la RUBIA-PACHECO et BLASCO (23).

2-3-4-3 - Dosage thermométrique du potassium par le tétraphénylborate de sodium

Toutes ces méthodes présentent l'inconvénient d'une certaine lenteur d'exécution et nous AVONS voulu voir dans quelle mesure un titrage thermométrique serait plus simple et plus rapide.

A défaut de données thermodynamiques permettant de prévoir l'effet thermique de précipitation, nous avons dû faire appel à l'expérience.

Comme le tétraphénylborate de sodium n'est pas suffisamment soluble dans l'eau pour obtenir des solutions titrantes molaires (on ne peut pratiquement dépasser 0,1 M : 30g/litre) il nous a fallu opérer par titrage en retour conformément au mode opératoire suivant.

Le tétraphénylborate de sodium PROLABO est dissous dans l'eau à raison d'environ 30 grammes par litre. La solution est légèrement trouble et doit être filtrée sur verre fritté de porosité 4. Le trouble provient de la présence de traces de potassium dans le réactif. Certains auteurs font subir à la solution divers traitements destinés à augmenter sa stabilité dans le temps. Ceci n'a pas été nécessaire avec la cadence d'analyses que nous avons à effectuer. La consommation de réactif étant telle qu'il fallait en préparer environ tous les dix jours, nous n'avons jamais constaté de variation de son titre pendant ces laps de temps.

Les conditions optimales du dosage exigent un milieu peu acide réalisé au moyen d'une solution tampon à pH 5,5 contenant 200 g d'acétate de sodium cristallisé ($\text{Na CH}_3\text{COO}$, $3\text{H}_2\text{O}$) et 12ml d'acide acétique glacial par litre.

La solution titrante contenue dans la burette est une solution molaire de KCl, étalonnée par un dosage thermométrique avec une solution titrée de nitrate d'argent. La burette fonctionne avec son débit moyen (voisin de 0,16ml/min.).

Le potassium à doser est précipité par un excès de tétraphénylborate et cet excès est dosé en retour par la solution de KCl.

Dans les récipients de titrage sont versés une quantité de solution à doser contenant de 5 à 20×10^{-4} ion gramme potassium, 30 ml de solution de tétraphénylborate et 30ml de solution tampon. Le volume est complété à 70ml environ par de l'eau distillée.

La tension d'alimentation du pont est de 0,5 volt et la gamme de sensibilité de l'enregistreur 0-2,5mV.

Le dosage est mis en route et l'enthalpogramme enregistré comme nous l'avons indiqué au paragraphe 2.3.2.5. La figure 6 représente l'enthalpogramme d'un de ces dosages.

La solution de tétraphénylborate est étalonnée une fois pour toutes par un dosage thermométrique dans les conditions ci-dessus.

La différence des longueurs entre les enthalpogrammes du tétraphénylborate seul et de l'excès après précipitation du potassium à doser est proportionnelle à la quantité de potassium dosé.

Le tableau II rend compte des résultats de ce dosage. Les "longueurs trouvées" sont les moyennes des deux déterminations faites sur une même solution.

L'aspect des enthalpogrammes indique que la précipitation du tétraphénylborate est exothermique. On peut estimer la variation d'enthalpie de la réaction à -8kcal/mole.

Les écarts observés montrent que ce dosage peut être fait avec une bonne précision, meilleure que 1 % pour peu que la différence des longueurs ne soit pas trop faible, c'est à dire si la quantité de potassium n'est pas trop faible. Dans la majorité

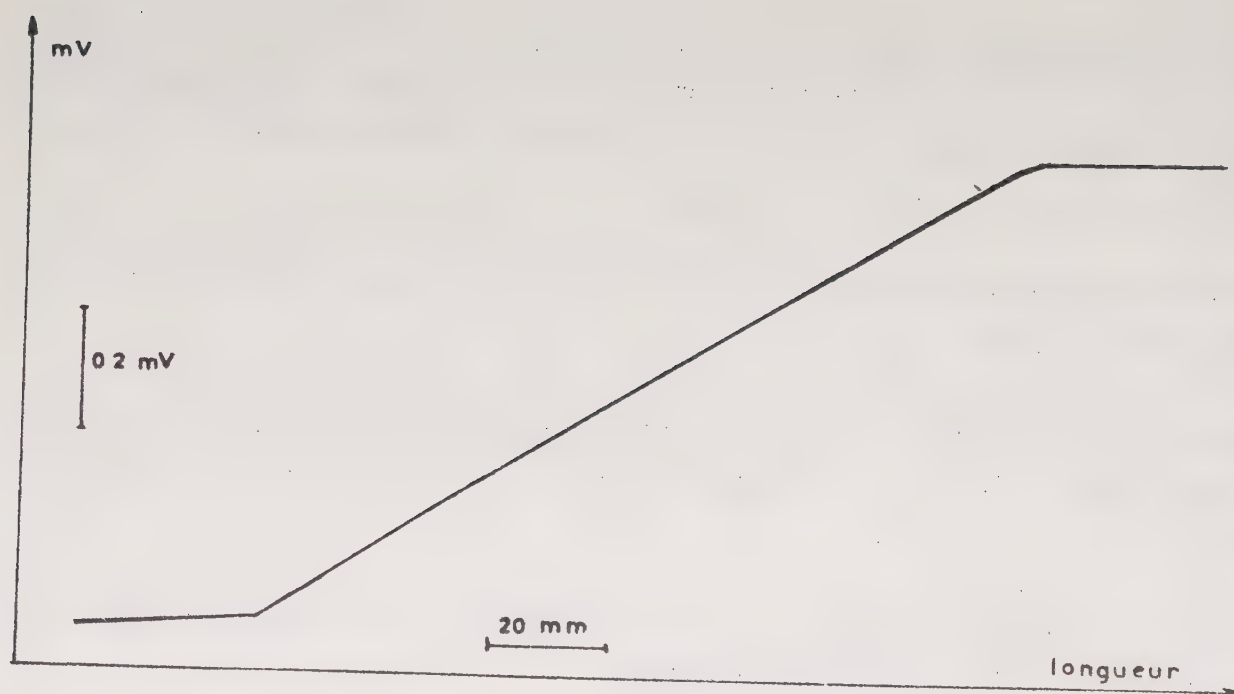


Figure 6

des cas, on peut donc affirmer que la précision du dosage est de 0,5 %.

2-3-5 - Dosage simultané des ions sulfate et chlorure.

L'analyse thermométrique est une méthode qui permet de détecter la fin d'une réaction. Si l'on superpose dans un même milieu deux réactions simultanées indépendantes, et si ces deux réactions ne se terminent pas au même instant, on est en droit de supposer que la thermométrie permettra de saisir la fin de

TABLEAU II.

Dosage de K^+ ($KCl, 0,1M$) par le tétraphénylborate de sodium.

Débit de la burette : $0,1555ml/min$ soit $1,020 \times 10^{-5}$ ig. K^+/mm .

Titrant : KCl M

Volume de tétraphénylborate utilisé : $30 ml$ - étalonnage : $282 mm$

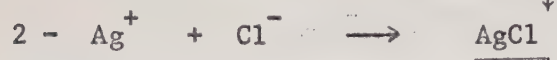
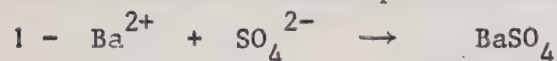
10^{-4} ig. K^+	longueur trouvée mm	différence des longueurs (étalonnage - longueur trouvée)		écart absolu mm	écart relatif %
		théorique	mm trouvée		
5	232	49	50	+ 1	+ 2
10	184	98	98	0	0
15	135,5	147	146,5	- 0,5	- 0,3
20	85,5	196	196,5	+ 0,5	+ 0,3

de chaque réaction. C'est ainsi que PRIESTLEY et ses collaborateurs (59) signalent avoir obtenu sur le même enthalpogramme des brisures correspondant à la fin de la précipitation du fluorure de thorium et des différents halogénures d'argent.

Nous avons donc songé à doser simultanément les ions chlorure et sulfate présents dans une même solution, ce qui est le cas des solutions saturées servant à l'établissement des diagrammes étudiés. Les ions sulfate peuvent être dosés thermométriquement comme nous l'avons indiqué.

Quant aux ions chlorure, leur précipitation a été décrite bien souvent par les utilisateurs de l'analyse thermométrique, citons parmi eux DEAN et NEWCOMER en 1925 (20), LINDE, ROGERS et HUME (47) et PRIESTLEY et ses collaborateurs (59).

Les variations d'enthalpie des réactions mises en oeuvre :



sont respectivement $\Delta H_1 = -4,6 \text{ kcal/mole}$

$\Delta H_2 = -15,36 \text{ kcal/mole}$

Envisageons alors le cas suivant : les récipients de titrage thermométrique contiennent une certaine quantité de chlorure et une quantité supérieure de sulfate. Le titrant contenu dans la burette est molaire en argent et en baryum. Au début du titrage, les deux réactions ont lieu simultanément, la variation d'enthalpie est la somme de celle des deux réactions. Le sulfate étant en excès par rapport au chlorure, lorsque ce dernier est entièrement précipité, la chaleur dégagée ne correspond plus qu'à la précipitation de sulfate de baryum ; donc sur l'enthalpogramme doit apparaître une brisure correspondant à la fin de la précipitation du chlorure. Puis lorsque tout le sulfate est précipité, la brisure due à la fin de cette réaction doit apparaître.

Et de même si le chlorure est en excès par rapport au sulfate, la seule différence étant dans les changements de pente lors de chaque brisure.

L'expérience est venue confirmer nos hypothèses. Les figures 7 et 8 représentent deux enthalpogrammes de ce type. Dans la figure 7 le chlorure termine sa précipitation avant le sulfate, et inversement dans la figure 8.

Les conditions d'un tel dosage sont :

- tension d'alimentation du pont : 0,5 volt
- gamme de sensibilité de l'enregistreur : 0-2,5 mV.

Il est bon d'ajouter quelques millilitres d'acide nitrique concentré dans chaque bac de dosage.

Fig. 7

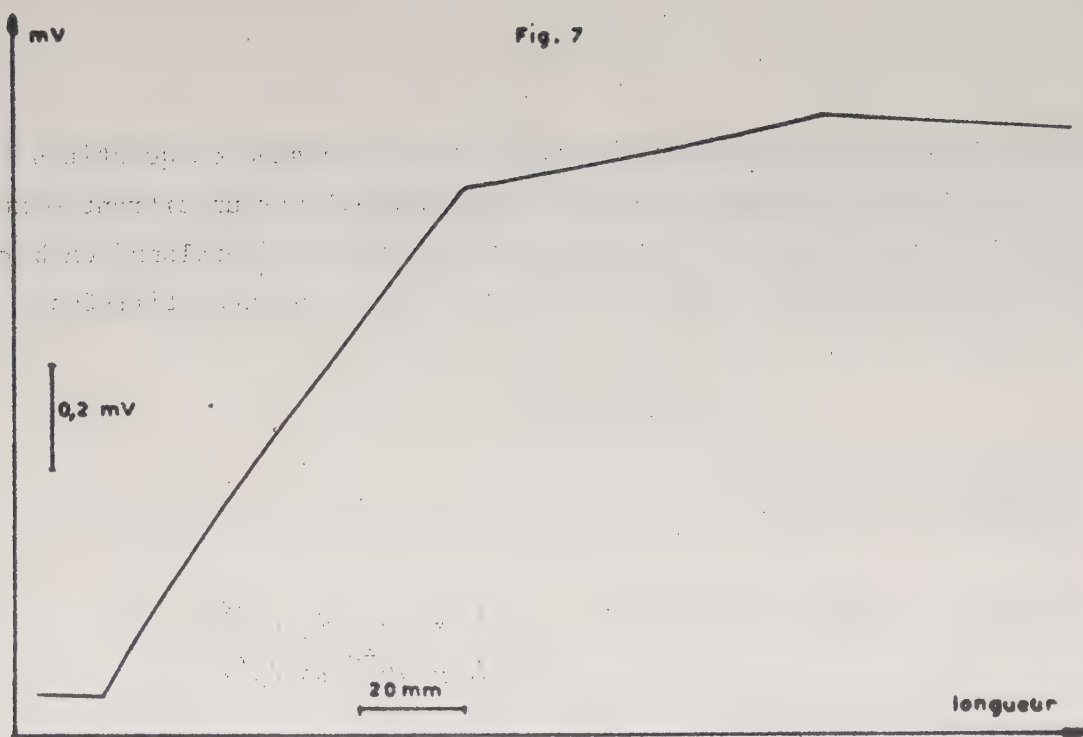
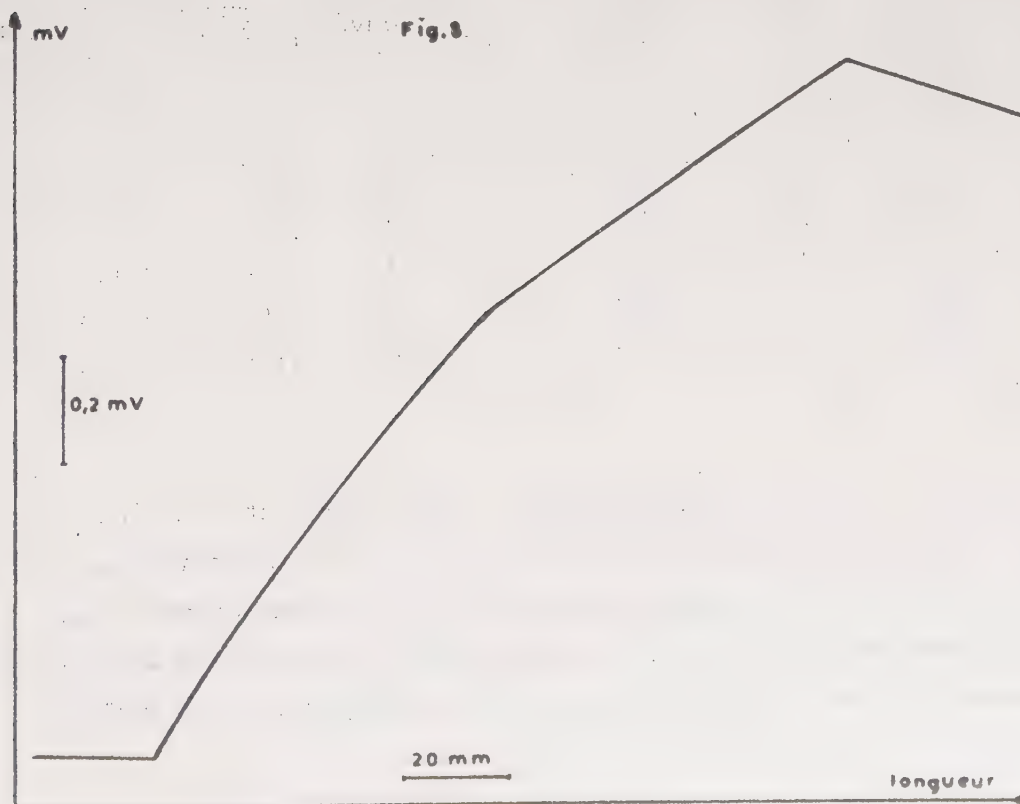


Fig. 8



Le tableau III rassemble les résultats de cinq essais de dosage de quantités connues de chlorure et de sulfate (moyenne de deux déterminations) par un titrant mixte perchlorate de baryum, perchlorate d'argent, ce titrant ayant été étalonné en baryum et en argent avec les solutions titrées de chlorure et de sulfate utilisées dans ces essais.

TABLEAU III

Titrant : $Ba(ClO_4)_2 = 0,8271 M$

$Ag(ClO_4)_2 = 0,7369 M$

débit de la burette : 0,1555ml/minute soit $0,8439 \times 10^{-5} \text{ ig } Ba^{2+}/mm$
 $0,7519 \times 10^{-5} \text{ ig } Ag^{+}/mm$

Solutions dosées : K_2SO_4 0,1 M et KCl 0,1 M

Sulfate					Chlorure				
$10^{-4} \text{ ig. } SO_4^{2-}$	longueur trouvée mm	longueur théorique mm	écart mm	écart relatif %	$10^{-4} \text{ ig. } Cl^{-}$	longueur trouvée mm	longueur théorique mm	écart absolu mm	écart relatif %
5	60	59,3	+ 0,7	+ 1,17	10	133	133	0	0
10	119	118,5	+ 0,5	+ 0,4	20	265	266	- 1	- 0,4
15	177	177,8	- 0,8	- 0,4	25	334	332,5	+ 1,5	+ 0,4
20	236	237	- 1	- 0,4	5	67	66,5	- 0,5	- 0,75
25	297	296,3	- 0,7	- 0,2	15	200	199,5	+ 0,5	+ 0,25

Ces résultats montrent donc que la thermométrie permet par l'utilisation d'un titrant mixte de doser en une seule fois un mélange de sulfate et de chlorure avec une précision de 0,5 % pour chaque espèce, pourvu que comme nous l'avons signalé dans le cas du sulfate, la longueur mesurée ne soit pas trop faible, en un temps très peu supérieur à celui nécessaire au dosage de chacun de ces ions par la même méthode.

Nous aurions pu appliquer cette méthode aux dosages nécessaires à l'établissement des diagrammes. Nous ne l'avons pas fait, car dans l'ignorance où nous étions le plus souvent des concentrations relatives de chlorure et de sulfate à doser, pour que les enthalpogrammes ne soient ni trop courts, ni démesurément longs, il nous aurait fallu faire des essais pour ajuster ensuite les concentrations du titrant en argent et en baryum à presque chaque cas d'espèce.

Nous avons préféré doser ces ions séparément, par potentiométrie pour le chlorure et par thermométrie pour le sulfate.

Nous avons cependant tenu à signaler cette possibilité car cette méthode des titrants mixtes est pratiquement propre à la thermométrie et s'applique bien aux dosages de routine, par exemple au contrôle des étapes d'un procédé de fabrication, les quantités à doser étant approximativement connues et ne variant que dans de faibles limites.

CHAPITRE 3

ISOTHERMES DE SOLUBILITE DES SYSTEMES

BINAIRES ET TERNAIRES.

3-1 - LES SYSTEMES BINAIRES.

De nombreux auteurs ont publié des mesures de solubilité sur le chlorure et le sulfate de potassium. Moins abondantes sont les valeurs concernant le chlorure et le sulfate ferreux.

Les résultats des divers travaux n'étant pas toujours en concordance parfaite et les courbes de solubilité qu'on peut déduire de ces résultats étant incertaines, nous avons à notre tour déterminé les solubilités de chaque sel pur à 0° C, 20° C et 40° C.

3-1-1 - Le système KCl - H₂O.

Les mesures permettant de tracer le diagramme de solubilité du chlorure de potassium sont très abondantes (3, 4, 9, 19, 22, 27, 28, 31, 32, 34, 38, 42, 46, 50, 52, 53, 54, 72, 75, 83). Parmi les plus significatives citons celles de BERKELEY (9), ANDREAE (3), CORNEC et KROMBACH (19) et NALLET (54).

Malgré cela il subsiste des incertitudes sur l'existence d'un hydrate et son domaine de stabilité. FIALKOV et CHERNOGORENKO (28) attribuent la formule KCl-H₂O et un domaine d'existence s'étendant de - 9,80 à - 8,20°. SCHULGINA, KARCHUK et YANATEYA (75) parlent d'un hydrate à n H₂O, n étant compris entre 1 et 1,5 et d'un domaine d'existence allant de - 10,6° à - 6,6°. Avant la découverte de ce ou ces hydrates on admettait l'existence d'un point d'eutexie glace - KCl à - 10,8° C.

En conséquence les solutions saturées à 0°, 20° et 40° C, doivent laisser déposer du chlorure de potassium anhydre. Nos propres résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

En comparant nos valeurs à celles de la littérature résumées dans le tableau IV bis on voit que dans l'ensemble l'accord est satisfaisant.

TABLEAU IV

T° C	densité	gKCl/100g eau	g KCl/100 g solution	Phase solide
0	1,1538	27,78	21,74	KCl
20	1,1737	34,37	25,58	KCl
40	1,1981	40,37	28,76	KCl

TABLEAU IV bis

T° C	g KCl/ 100g eau	Référence
0	27,99	a
	28,1	b
	27,80	d
20	34,1	a
	34,3	b
	34,37	c
	34,35	d
40	40,12	a
	40,2	b
	40,3	d

a : ANDREAE (3)

b : CORNEC et KROMBACH (19)

c : FLOTTMANN (31)

d : NALLET (34) (valeurs obtenues après interpolation sur des mesures à -9,8 ; + 10
+ 30 ; + 50)

3-1-2 - Le système $K_2SO_4 - H_2O$.

De nombreuses mesures ont été faites sur ce système (3, 4, 5, 8, 9, 12, 14, 15, 17, 31, 37, 39, 49, 53, 61, 71, 74, 75, 77, 78, 80, 83).

Jusqu'en 1950, aucun hydrate n'était attribué au sulfate de potassium, le diagramme de ce système ne comportait que deux branches correspondant au sel anhydre et à la glace, la température entectique étant de $-1,9^\circ \text{C}$ (73). Un monohydrate a été signalé, en 1950, par SCHULGINA, KARCHUK et YANATEVA (74) et d'après ces auteurs le domaine d'existence de cet hydrate s'étend de $-1,8^\circ$ (point d'entexie) à $+9,7^\circ$ (transition hydrate - sel anhydre).

Nos mesures conduisent aux résultats consignés dans le tableau V.

TABLEAU V

$T^\circ \text{C}$	densité	$\text{gK}_2\text{SO}_4/100\text{g}$ eau	$\text{gK}_2\text{SO}_4/100\text{g}$ solution	Phase solide
0	1,0576	6,97	6,52	K_2SO_4
20	1,0821	11,10	9,99	K_2SO_4
40	1,1032	14,71	12,82	K_2SO_4

Le tableau V bis rassemble d'une part les valeurs déduites d'une courbe moyenne obtenue à l'aide des résultats des différents auteurs (73) et d'autre part celles de certains auteurs ayant opéré à 0° , 20° et 40°C .

TABLEAU V bis

T° C	gK ₂ SO ₄ /100g eau	Phase solide	Référence
0	7,35	K ₂ SO ₄	a
	7,33	K ₂ SO ₄	b
	7,41	K ₂ SO ₄	c
	7,28	K ₂ SO ₄	d
	7,75	K ₂ SO ₄ · H ₂ O	e
20	11,11	K ₂ SO ₄	a
	11,00	K ₂ SO ₄	f
	10,74	K ₂ SO ₄	e
	11,11	K ₂ SO ₄	c
40	14,76	K ₂ SO ₄	a
	14,81	K ₂ SO ₄	c

a : ANDREAE (3)

b : HERING (37)

c : Valeurs moyennes (73)

d : ANOZOV et BYZOVA (4)

e : SCHULGINA et ses collaborateurs (75)

f : FLOTTMANN (31)

La comparaison des tableaux V et V bis montre que la concordance entre nos mesures et les résultats de la littérature est relativement bonne.

A 0° par contre nous n'avons pas obtenu la formation de l'hydrate et la valeur de la solubilité que nous indiquons est nettement inférieure à celles que donnent les autres auteurs. L'apparition du sel hydraté n'a pas eu lieu, bien que nous ayons soumis les solutions à des séries de chauffages et de refroidissements. D'autre part, pour tenter d'atteindre avec la plus grande certitude possible, l'équilibre de solubilité, nous avons laissé au thermostat à 0° les solutions saturées en sulfate de potassium jusqu'à ce que leur concentration ne varie plus, le temps nécessaire a été de quinze jours. Comme nous opérons "par le haut" le titre de la solution en sulfate de potassium a diminué jusqu'à la valeur finale stable que nous

avons indiqué dans le tableau V. Nous pensons que la différence entre notre valeur et celles de la littérature est due au fait que les expérimentateurs antérieurs n'avaient pas obtenu le véritable équilibre de saturation.

3-1-3 - Le système $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Les travaux des auteurs ayant étudié ce système (1, 6, 7, 33, 41) permettent de tracer le diagramme qui comprend :

- la branche de la glace : de 0° à $-1,82^\circ$, moins de 17,5g $\text{FeSO}_4/100\text{g}$ d'eau.
- la branche de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: de $-1,82^\circ$ à $56,6^\circ$
- la branche de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: de $56,6^\circ$ à $63,7^\circ$
- la branche de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: au delà de $63,7^\circ$.

Le tableau VI rassemble nos résultats.

TABEAU VI

$T^\circ \text{ C}$	densité	$\text{gFeSO}_4/100\text{g}$ eau	$\text{gFeSO}_4/100 \text{ g}$ solution	Phase solide
0	1,1539	16,10	13,86	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
20	1,2464	26,65	21,04	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
40	1,3545	40,34	28,74	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Le tableau VI bis reproduit les valeurs lues sur la courbe moyenne construite à partir des données de la littérature (73)

TABEAU VI bis

$T^\circ \text{ C}$	$\text{gFeSO}_4/100\text{g}$ eau
0	15,8
20	26,3
40	40,1

3-1-4 - Le système $\text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Les différentes études faites sur le diagramme de ce système (13, 48, 56, 67, 69, 70) ont permis de mettre en évidence les hydrates à 6,4 et 2 H_2O , dont les domaines de cristallisation sont :

- de $-36,50^\circ$ à $12,3^\circ$ pour l'hexahydrate
- de $12,3^\circ$ à $76,5^\circ$ pour le tétrahydrate
- au delà de $76,5^\circ$ pour le dihydrate.

Le tableau VII groupe les résultats de nos mesures.

TABLEAU VII

T° C	densité	g FeCl_2 /100g eau	g FeCl_2 /100 g solution	Phase solide
0	1,3759	50,28	33,46	$\text{FeCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$
20	1,4455	61,22	37,97	$\text{FeCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$
40	1,4864	70,46	41,34	$\text{FeCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$

Le tableau VII bis indique les données moyennes déduites de la littérature (73).

TABLEAU VII bis

T° C	g FeCl_2 /100g eau
0	49,7
20	62,6
40	68,6

La concordance n'est pas très bonne mais il faut remarquer que les données antérieures sont assez dispersées aux températures considérées et cela doit sans doute être attribué à la très grande oxydabilité des solutions de chlorure ferreux.

3-2 - LES SYSTEMES TERNAIRES.

Un mélange d'eau et de deux sels homoioniques constitue un système ternaire qui sera représenté, à pression constante (la pression atmosphérique dans notre cas) par un diagramme dans l'espace comportant autant de nappes de solubilité qu'il y a de phases solides possibles. Les courbes d'intersection de deux nappes représentent des solutions en équilibre univariant avec deux phases solides et les points communs à trois nappes représentent une solution en équilibre invariant avec trois phases solides.

Puisque la détermination des solubilités à température fixe revient à effectuer une section du diagramme par un plan isotherme, nous pourrions représenter dans le plan chaque isotherme de solubilité qui comportera autant de portions de courbes qu'il y a de phases solides à cette température.

Suivant la façon dont est exprimée la composition de la solution, les sections isothermes ont des allures différentes :

a - en utilisant des coordonnées triangulaires, on exprime généralement les concentrations salines en grammes de sel pour 100g de solution.

b - en coordonnées rectangulaires on exprime le plus souvent les concentrations en grammes de sel pour 100g d'eau.

c - dans la représentation rectangulaire symétrique de JANECKE, la fraction molaire de chaque sel dans le mélange salin dissous est portée en abscisses, tandis qu'on porte en ordonnées la quantité d'eau (en g ou en moles) par mole de mélange salin dissous. Dans ce cas, pour simplifier la représentation on a coutume de prendre comme entité unitaire de chaque sel des sels réels ou fictifs constitués d'ions de même valence. Ces ions seront : Fe^{2+} , K_2^{2+} , SO_4^{2-} et Cl_2^{2-} , les sels correspondants étant : FeSO_4 , K_2SO_4 , FeCl_2 et K_2Cl_2 .

Pour faciliter l'utilisation de nos résultats, nous avons fait figurer dans les tableaux numériques les concentrations des solutions saturées suivant ces trois

modes d'expression. Pour permettre en outre la conversion des concentrations pondérales en concentrations volumétriques (par exemple en g de sel/100 ml de solution) nous avons déterminé la densité des solutions saturées. Ainsi nous avons pu faire figurer sur les diagrammes de solubilité en représentation de JANECKE, les isothermes de densité en portant cette dernière variable en ordonnées (courbes en pointillé). Nous avons également représenté les isothermes en utilisant les concentrations de la solution saturée en grammes pour 100 grammes d'eau. Enfin, pour mieux faire apparaître l'évolution des solubilités en fonction de la température nous avons regroupé les trois isothermes sur un même diagramme pour chaque système.

3-2-1 - Le système $KCl - K_2SO_4 - H_2O$.

Parmi les diverses publications relatives à ce système, nous retiendrons : BLASDALE (11) qui a fait des mesures isolées, HERING (37) qui a étudié les isothermes 0° , 25° , 50° , 75° et 100° , CAMPBELL, DOWNES et SAMIS (16), DOLIQUE et PAUC (24-25) qui ont fait des déterminations à 20° et 30° , puis ANOSOV et BYZOVA (4) dont l'étude a porté sur les isothermes 0° , 25° , 30° , 50° , 70° et 100° et enfin SHULGINA, KARCHUK et YANATEVA (75) entre -8° et 20° , ce dernier groupe d'auteurs étant le seul à faire intervenir les hydrates de KCl et K_2SO_4 dans ce système.

Les interpolations des mesures de HERING auraient pu nous fournir des valeurs convenables à 20° et 40° mais nous avons constaté un désaccord important entre les valeurs ainsi obtenues et celles de DOLIQUE et PAUC à 20° (24). Nous avons alors préféré reprendre la détermination des isothermes 0° , 20° et 40° de ce système.

Nos résultats figurent dans les tableaux VIII pour 0° , IX pour 20° et X pour 40° . Les figures 9 à 15 représentent les trois isothermes de ce système dans les deux modes de représentations utilisées. Dans le tableau XI nous avons regroupé à titre de comparaison les valeurs des solubilités au point double obtenues par différents auteurs.

TABLEAU VIII

Système ternaire $KCl - K_2SO_4 - H_2O$ - Isotherme 0°

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	KCl	K_2SO_4	KCl	K_2SO_4	eau	
1	27,78	0	21,74	0	78,26	KCl
2	27,66	0,36	21,61	0,28	78,11	KCl
3	27,51	0,70	21,46	0,55	77,99	KCl + K_2SO_4
4	24,60	0,82	19,62	0,66	79,72	K_2SO_4
5	15,98	1,49	13,60	1,27	85,13	K_2SO_4
6	7,97	3,10	7,18	2,80	90,02	K_2SO_4
7	2,00	5,74	1,86	5,33	92,81	K_2SO_4
8	0	6,97	0	6,52	93,48	K_2SO_4

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		K_2Cl_2	K_2SO_4	eau	
1	1,1598	1	0	29,78	KCl
2	1,1538	0,9889	0,0111	29,58	KCl
3	1,1575	0,9787	0,0213	29,44	KCl + K_2SO_4
4	1,1459	0,9722	0,0278	32,70	K_2SO_4
5	1,1081	0,9263	0,0737	47,98	K_2SO_4
6	1,0739	0,7500	0,2500	77,83	K_2SO_4
7	1,0591	0,2895	0,7105	119,78	K_2SO_4
8	1,0576	0	1	138,69	K_2SO_4

TABLEAU IX

Système ternaire $KCl - K_2SO_4 - H_2O$ - Isotherme $20^\circ C$

N°	g 100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	KCl	K_2SO_4	KCl	K_2SO_4	eau	
9	34,37	0	25,58	0	74,42	KCl
10	34,00	1,36	25,12	1,00	73,88	KCl + K_2SO_4
11	30,82	1,65	22,85	1,22	75,93	K_2SO_4
12	20,18	2,65	16,43	2,16	81,41	K_2SO_4
13	14,89	3,52	12,58	2,98	84,44	K_2SO_4
14	7,54	6,01	6,64	5,29	88,07	K_2SO_4
15	0	11,10	0	9,39	90,01	K_2SO_4

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		K_2Cl_2	K_2SO_4	eau	
9	1,1737	1	0	23,97	KCl
10	1,1825	0,9670	0,0330	23,54	KCl + K_2SO_4
11	1,1679	0,9565	0,0435	25,68	K_2SO_4
12	1,1292	0,8982	0,1018	36,86	K_2SO_4
13	1,1098	0,8163	0,1837	50,40	K_2SO_4
14	1,0873	0,5945	0,4055	65,28	K_2SO_4
15	1,0821	0	1	87,12	K_2SO_4

TABLEAU X

Système ternaire $KCl - K_2SO_4 - H_2O$ - Isotherme $40^\circ C$

N°	g/100g d'eau		g/100 g de solution			Phases solides
	KCl	K_2SO_4	KCl	K_2SO_4	eau	
16	40,37	0	28,76	0	71,24	KCl
17	39,91	0,48	28,43	0,35	71,22	KCl
18	39,80	1,66	28,14	1,17	70,69	KCl + K_2SO_4
19	24,28	3,25	21,58	2,55	75,87	K_2SO_4
20	19,20	4,25	15,56	3,44	81,00	K_2SO_4
21	14,92	5,38	12,40	4,47	83,13	K_2SO_4
22	10,18	7,25	8,67	6,17	85,16	K_2SO_4
23	6,16	9,44	5,33	8,17	86,50	K_2SO_4
24	2,80	11,84	2,44	10,32	87,24	K_2SO_4
25	0	14,71	0	12,82	87,18	K_2SO_4

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		K_2Cl_2	K_2SO_4	eau	
16	1,1981	1	0	20,52	KCl
17	1,2014	0,9897	0,0103	20,50	KCl
18	1,2051	0,9656	0,0344	20,07	KCl + K_2SO_4
19	1,1499	0,8973	0,1027	30,58	K_2SO_4
20	1,1332	0,8398	0,1602	36,47	K_2SO_4
21	1,1190	0,7644	0,2356	42,39	K_2SO_4
22	1,1100	0,6215	0,3785	50,68	K_2SO_4
23	1,1050	0,4326	0,5674	58,13	K_2SO_4
24	1,1043	0,2164	0,7836	64,02	K_2SO_4
25	1,1032	0	1	65,78	K_2SO_4

TABLEAU XI

T° C	gKCl/100g eau	gK ₂ SO ₄ /100 g eau	Phases solides	Références
0	27,7	1,16	KCl+K ₂ SO ₄ ·H ₂ O	SHULGINA et Col.
	27,8	1,20	KCl+K ₂ SO ₄	ANOSOV et BYZOVA
	27,7	1,08	KCl+K ₂ SO ₄	HERING
	27,5	0,70	KCl+K ₂ SO ₄	nos valeurs
20	33,9	1,45	KCl+K ₂ SO ₄	ANOSOV et BYZOVA
	34,1	1,37	KCl+K ₂ SO ₄	HERING
	34,5	3,18	KCl+K ₂ SO ₄	DOLIQUE et PAUC
	34,0	1,36	KCl+K ₂ SO ₄	nos valeurs
40	39,0	1,70	KCl+K ₂ SO ₄	ANOSOV et BYZOVA
	39,7	1,66	KCl+K ₂ SO ₄	HERING
	39,8	1,66	KCl+K ₂ SO ₄	nos valeurs

A 20° et 40° la concordance entre nos valeurs et celles de nos prédécesseurs est bonne, en particulier avec celles de HERING. A 20° il existe un écart important au point double en particulier avec les résultats de DOLIQUE et PAUC. Nous pensons qu'il n'y a pas lieu d'accepter comme valables les résultats de ces auteurs concernant cette isotherme, l'équilibre de solubilité n'étant certainement pas atteint lors de l'analyse des solutions saturées.

A 0°, comme dans le cas des systèmes binaires eau-sulfate de potassium, nous n'avons pu mettre en évidence l'hydrate de ce sel. De plus, la solubilité du sulfate de potassium est plus faible d'après nos mesures que d'après celles des autres auteurs. Nos précautions opératoires ont été celles indiquées pour le binaire eau-sulfate de potassium et nous pensons de la même façon que les différences de solubilité sur la

Figure 9

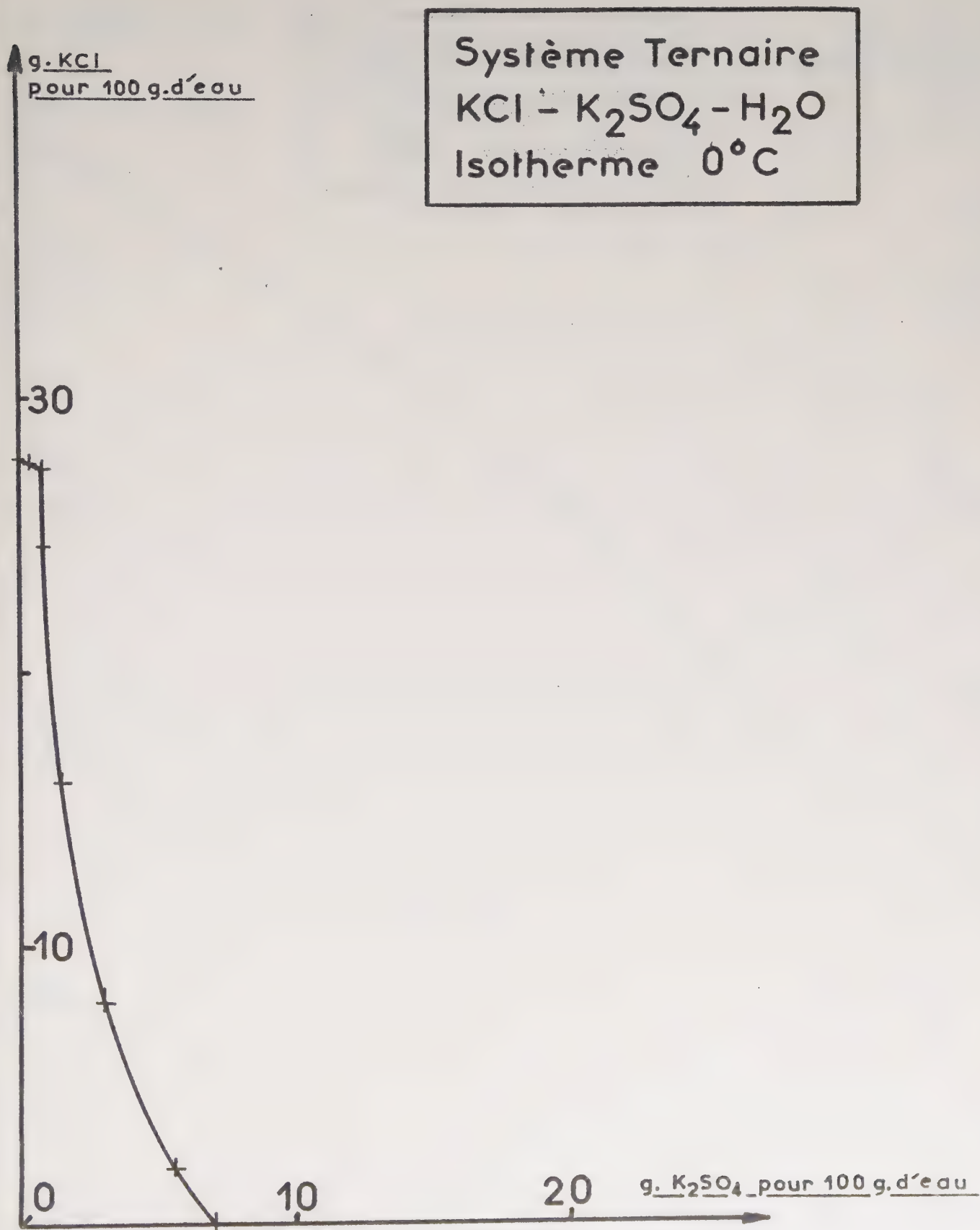


Figure 10

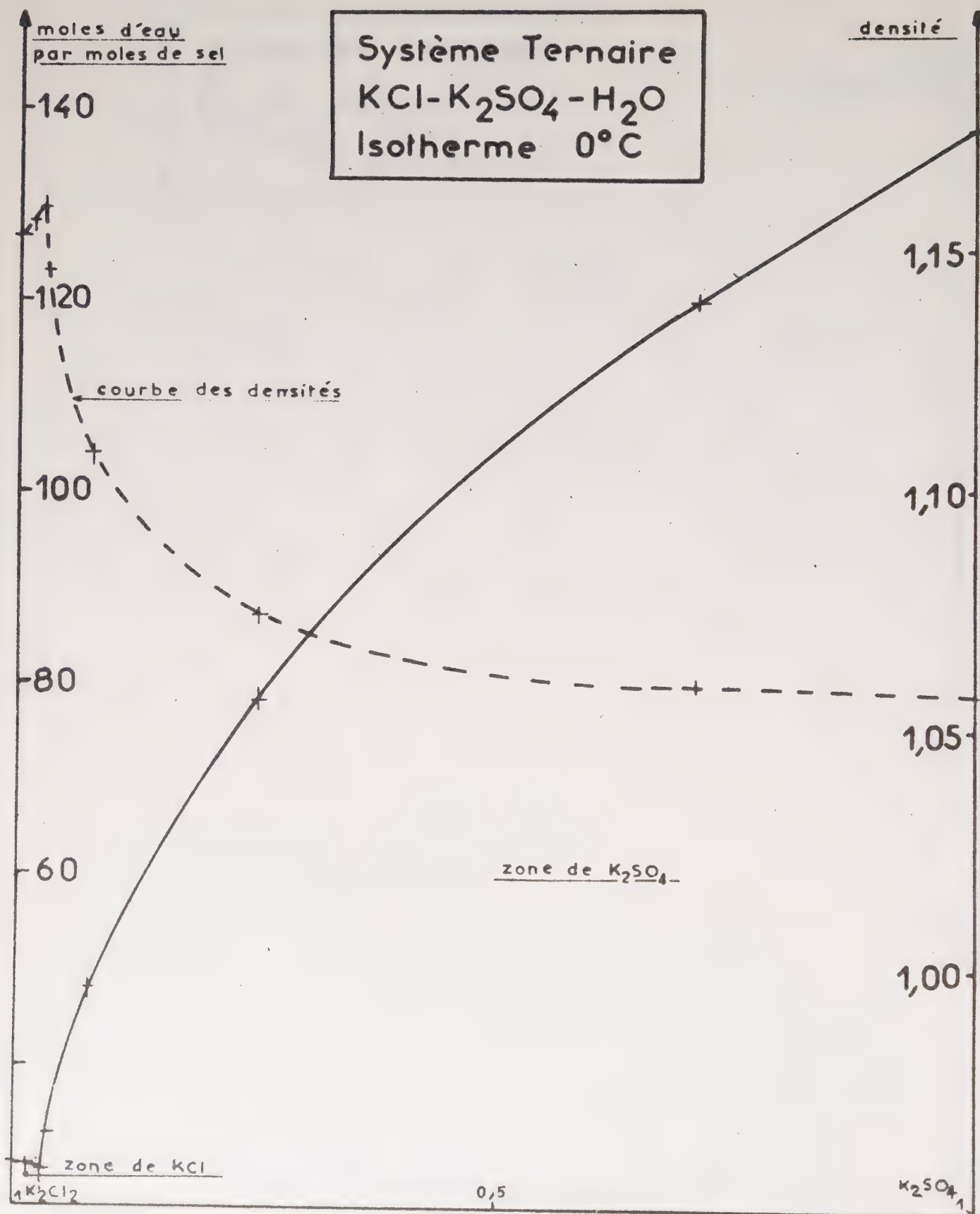


Figure 11

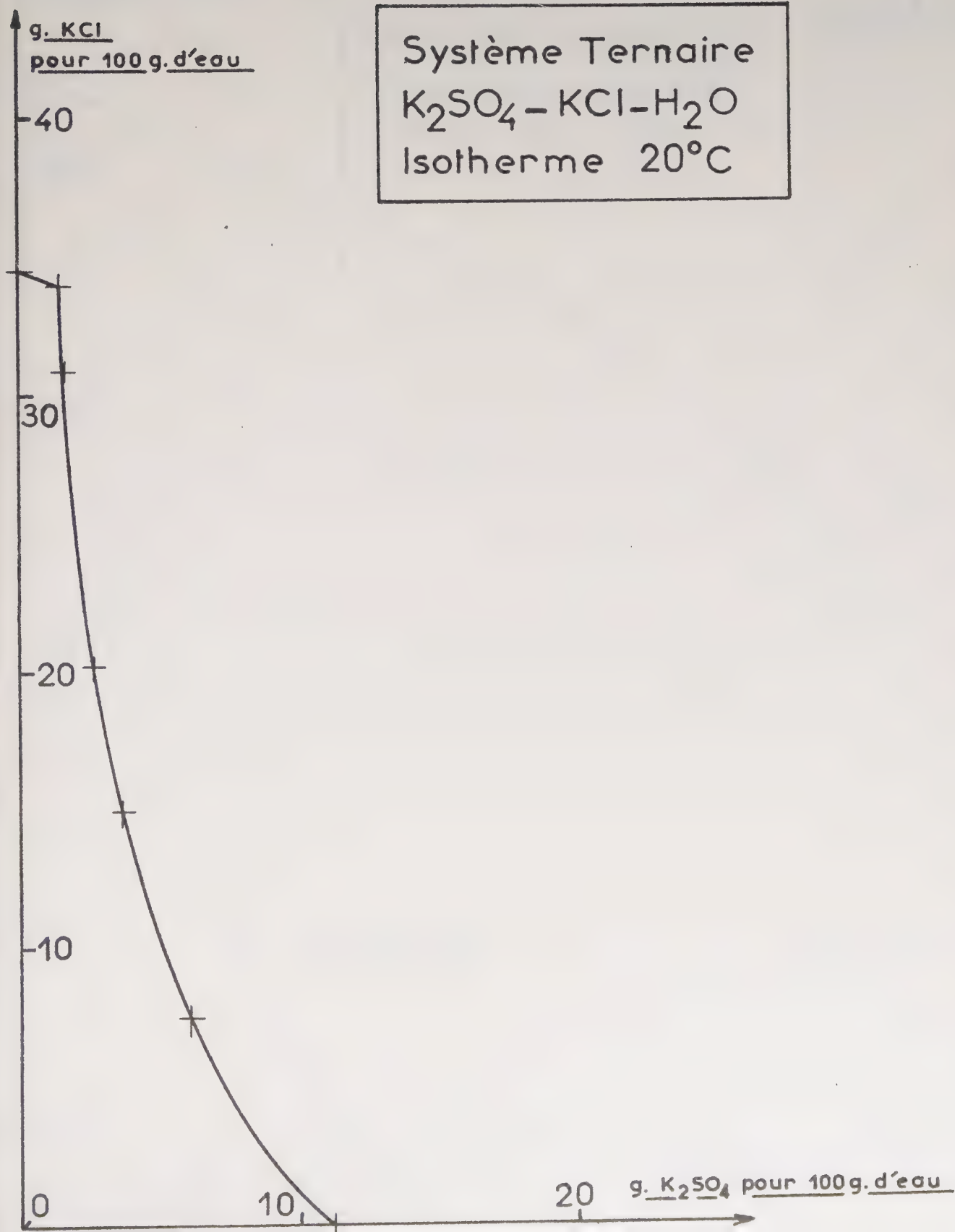


Figure 12

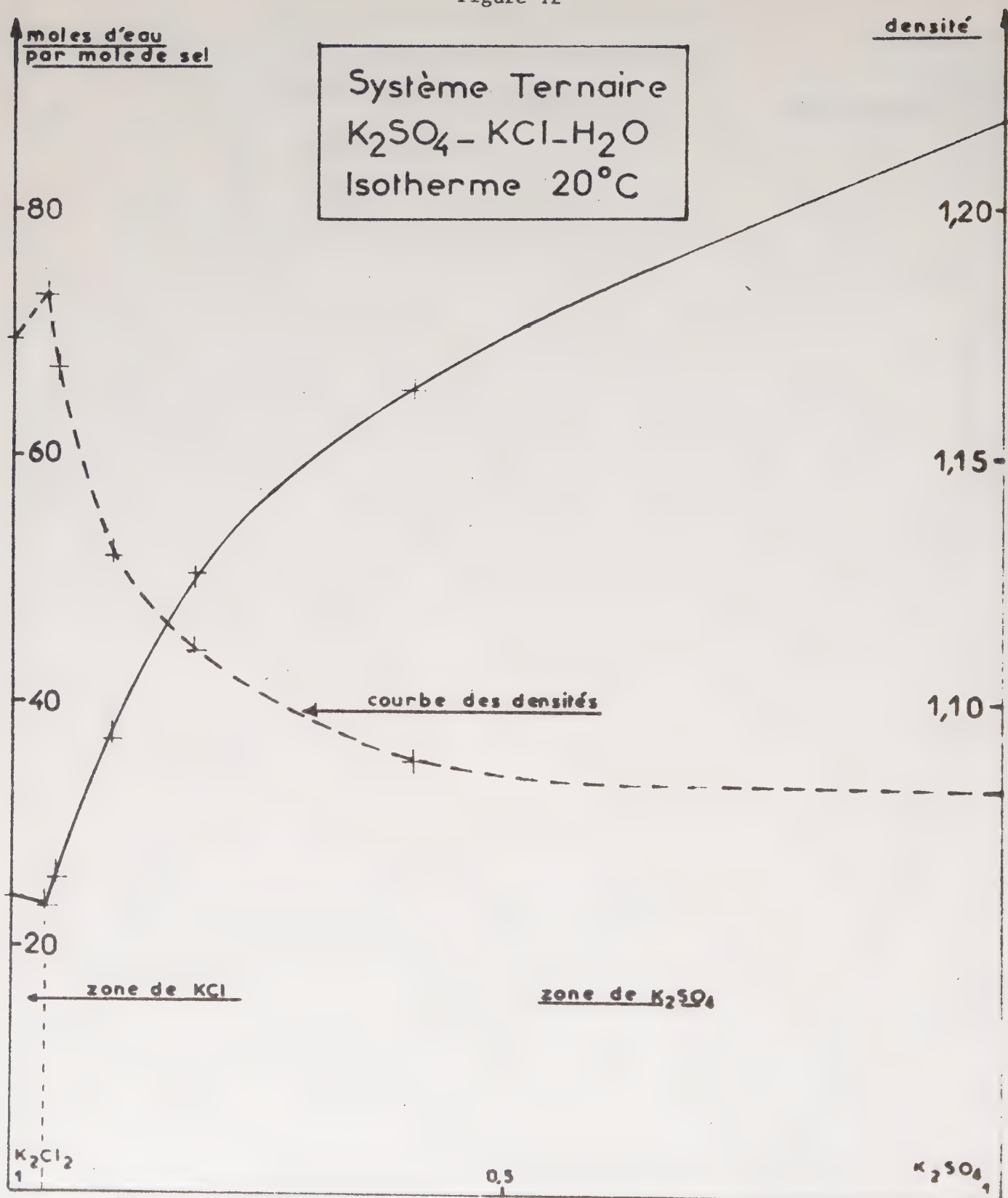


Figure 13

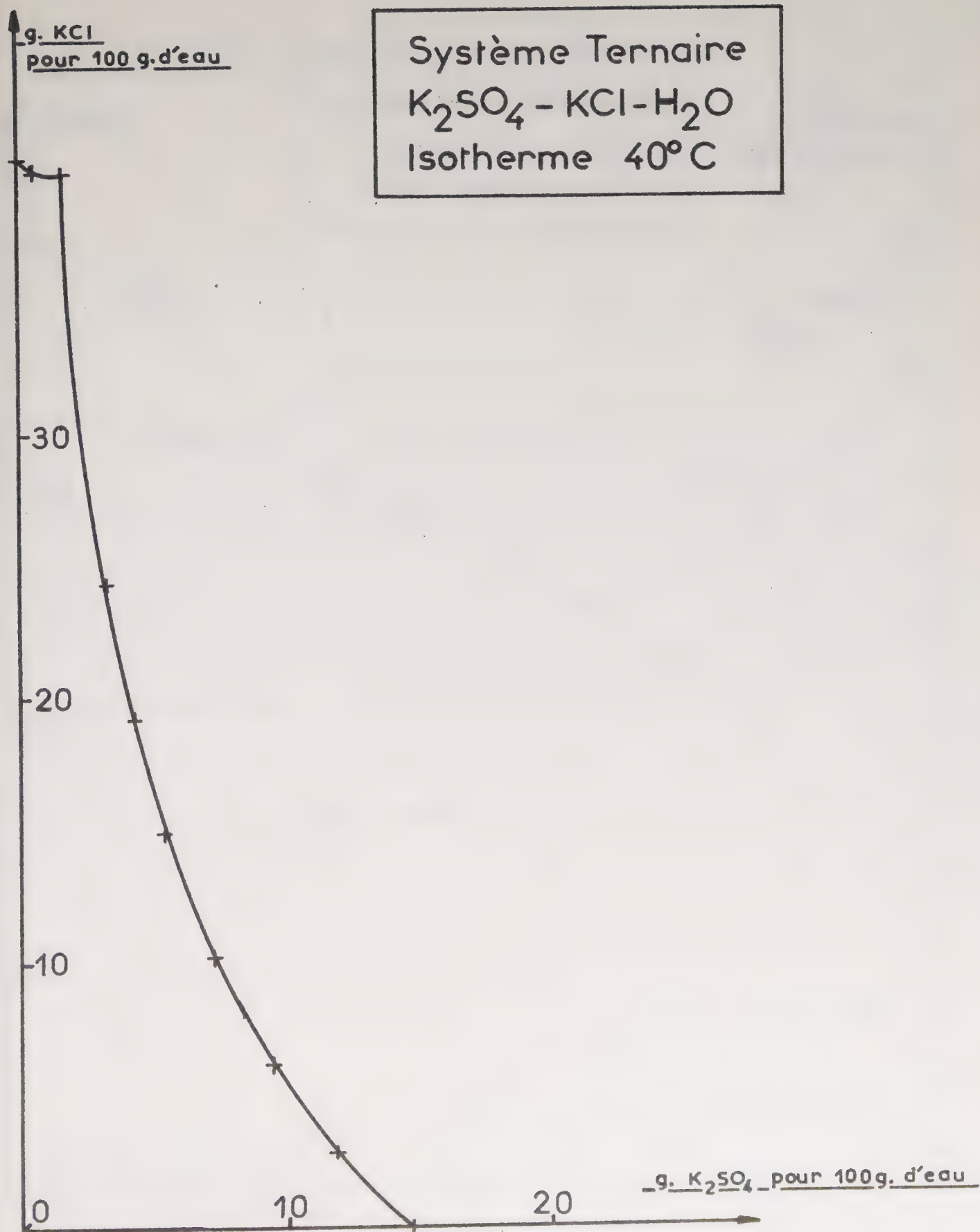


Figure 14

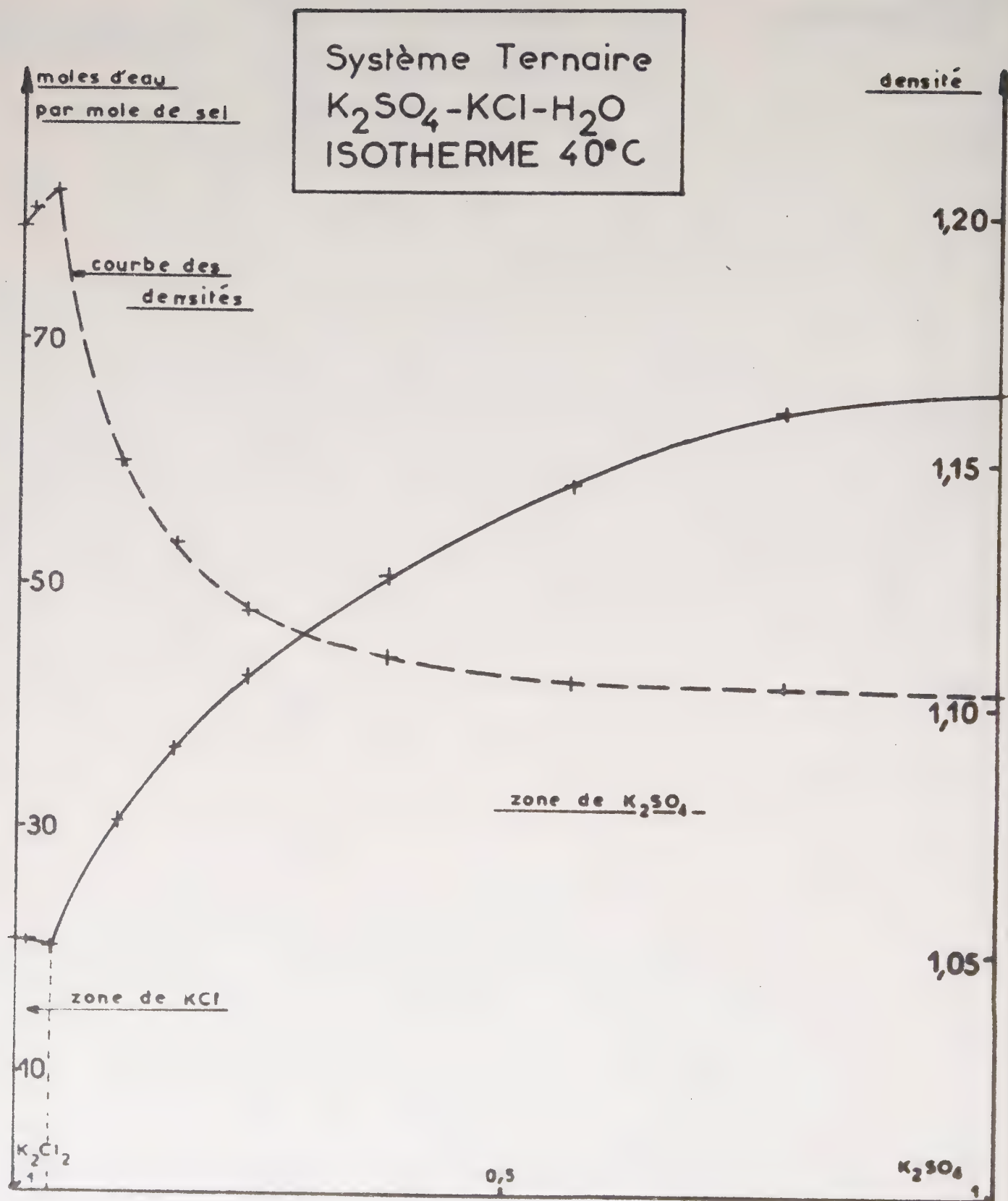
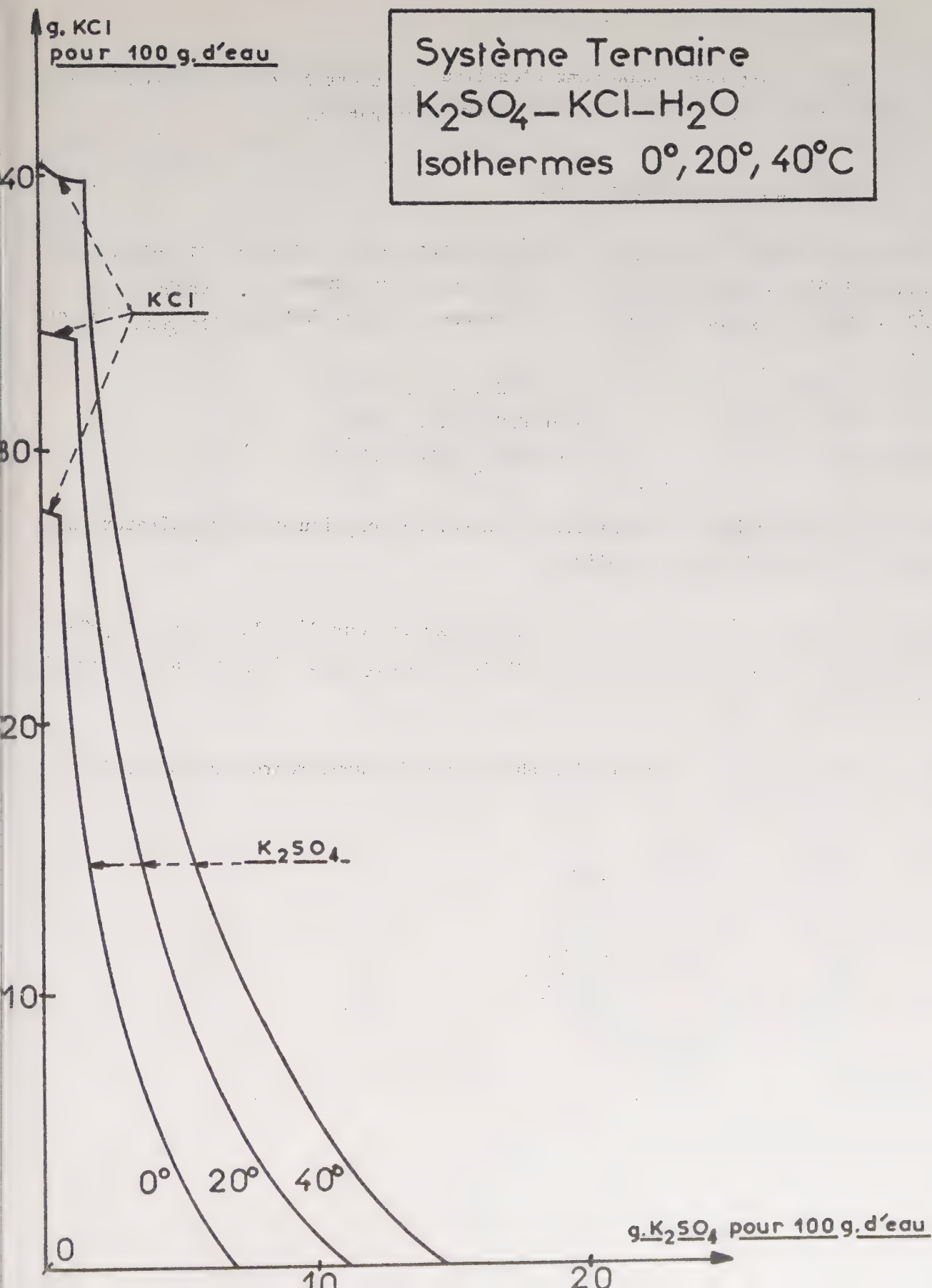


Figure 15



nappe du sulfate de potassium peuvent s'expliquer en admettant que les auteurs qui ont précédé n'avaient pas atteint l'équilibre de saturation.

3-2-2 - Le système $K_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O$.

La littérature n'apporte que peu de renseignements sur ce système. Il existe un sel double $FeSO_4, K_2SO_4, 6H_2O$ formé à partir des constituants de ce système. KUSTER et THIEL (43) ont déterminé ces hydrates et leurs domaines de formation qui sont :

au dessous de 30°	pour $FeSO_4, K_2SO_4, 6H_2O$
de 30° à 87°	pour $FeSO_4, K_2SO_4, 4H_2O$
au dessus de 87°	pour $FeSO_4, K_2SO_4, 2H_2O$.

TOBLER (79) a déterminé la solubilité de ce sel en fonction de la température sans indiquer la nature des phases solides.

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux XII pour 0°, XIII pour 20° et XIV pour 40°. Les figures 16 à 22 représentent les différents diagrammes de solubilité correspondant à ce système.

Dans ces tableaux et les suivants les phases solides sont représentées par les symboles suivants :

KS	: K_2SO_4
FS7	: $FeSO_4, 7H_2O$
FS4	: $FeSO_4, 4H_2O$
M6	: $FeSO_4, K_2SO_4, 6H_2O$
M4	: $FeSO_4, K_2SO_4, 4H_2O$
FC6	: $FeCl_2, 6H_2O$
FC4	: $FeCl_2, 4H_2O$

TABLEAU XII :

Système $K_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O$ - Isotherme $0^\circ C$

N°	g/ 100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	K_2SO_4	$FeSO_4$	K_2SO_4	$FeSO_4$	eau	
26	6,97	0	6,52	0	93,48	KS
27	7,27	1,31	6,69	1,21	92,10	KS
28	7,82	4,01	6,99	3,59	89,42	KS
29	8,42	7,98	7,23	6,85	85,92	KS
30	8,81	12,20	7,28	10,08	82,64	K6 + M6
31	7,88	13,89	6,47	11,40	82,13	M6
32	7,38	15,84	5,99	12,85	81,16	M6
33	7,16	19,39	5,66	15,32	79,02	M6
34	7,00	20,85	5,47	16,31	78,22	M6 + FS7
35	5,34	19,99	4,26	15,95	79,79	FS7
36	3,72	19,00	3,03	15,48	81,49	FS7
37	0,86	16,84	0,73	14,31	84,96	FS7
38	0	16,10	0	13,86	86,14	FS7

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		K_2SO_4	$FeSO_4$	eau	
26	1,0576	1	0	138,69	KS
27	1,0733	0,8285	0,1715	110,27	KS
28	1,1008	0,6296	0,3704	77,87	KS
29	1,1458	0,4793	0,5207	55,07	KS
30	1,1883	0,3866	0,6134	42,42	KS + M6
31	1,1993	0,3311	0,6689	40,63	M6
32	1,2140	0,2891	0,7109	37,87	M6
33	1,2381	0,2437	0,7563	32,91	M6
34	1,2482	0,2264	0,7736	31,30	M6 + FS7
35	1,2298	0,1890	0,8110	34,22	FS7
36	1,2132	0,1459	0,8541	37,92	FS7
37	1,1697	0,0426	0,9574	47,96	FS7
38	1,1539	0	1	52,41	FS7

TABLEAU XIII

Système ternaire $K_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O$ - Isotherme $20^\circ C$

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	K_2SO_4	$FeSO_4$	K_2SO_4	$FeSO_4$	eau	
39	11,10	0	9,99	0	90,01	KS
40	11,49	3,45	10,00	3,00	86,00	KS
41	11,91	5,65	10,13	4,80	85,07	KS
42	12,76	13,69	10,09	10,83	79,08	KS
43	13,41	18,72	10,15	14,17	75,68	KS + M6
44	13,39	19,47	10,08	14,66	75,26	M6
45	11,63	23,14	8,63	17,17	74,20	M6
46	10,41	24,37	7,73	18,08	74,19	M6
47	9,12	28,34	6,63	20,62	72,75	M6
48	8,78	30,71	6,29	22,02	71,69	M6 + FS7
49	6,72	30,31	4,90	22,12	72,98	FS7
50	3,10	28,73	2,35	21,79	75,86	FS7
51	1,62	27,47	1,25	21,28	77,47	FS7
52	0	26,65	0	21,04	78,96	FS7

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		K_2SO_4	$FeSO_4$	eau	
39	1,0821	1	0	87,12	KS
40	1,1237	0,7439	0,2561	62,59	KS
41	1,1452	0,6478	0,3522	52,59	KS
42	1,2122	0,4483	0,5517	33,98	KS
43	1,2709	0,3845	0,6155	27,74	KS + M6
44	1,2725	0,3748	0,6252	27,08	M6
45	1,2941	0,3049	0,6951	25,34	M6
46	1,3037	0,2715	0,7285	25,21	M6
47	1,3292	0,2196	0,7804	23,28	M6
48	1,3462	0,1995	0,8005	21,98	M6 + FS7
49	1,3297	0,1619	0,8381	23,33	FS7
50	1,2888	0,0861	0,9139	26,83	FS7
51	1,2673	0,0488	0,9512	29,21	FS7
52	1,2464	0	1	31,66	FS7

TABLEAU XIV

Système ternaire $K_2SO_4 - FeSO_4 - H_2O$ - Isotherme $40^\circ C$

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	K_2SO_4	$FeSO_4$	K_2SO_4	$FeSO_4$	eau	
53	14,71	0	12,82	0	87,18	KS
54	14,83	1,55	12,75	1,33	85,92	KS
55	15,62	5,53	12,83	4,55	82,62	KS
56	16,45	10,89	12,92	8,55	78,53	KS
57	17,31	17,75	12,83	13,56	73,61	KS
58	17,58	20,98	12,69	15,14	72,17	KS + M4
59	17,55	20,87	12,68	15,08	72,24	KS + M4
60	14,60	25,57	10,41	18,24	71,35	M4
61	12,53	31,01	8,73	21,60	69,67	M4
62	12,21	31,77	8,48	22,07	69,45	M4
63	9,23	44,11	6,02	28,77	65,21	M4 + FS7
64	4,55	41,90	3,14	28,90	67,96	FS7
65	2,07	40,90	1,45	28,61	69,94	FS7
66	0	40,34	0	27,74	72,56	FS7

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		K_2SO_4	$FeSO_4$	eau	
53	1,1032	1	0	65,78	KS
54	1,1246	0,8932	0,1068	58,24	KS
55	1,1649	0,7112	0,2888	44,03	KS
56	1,2174	0,5686	0,4314	33,42	KS
57	1,2797	0,4596	0,5404	25,68	KS
58	1,3058	0,4222	0,5778	23,23	KS + M4
59	1,3061	0,4231	0,5769	23,32	KS + M4
60	1,3285	0,3324	0,6676	22,06	M4
61	1,3596	0,2606	0,7394	20,11	M4
62	1,3629	0,2510	0,7490	19,89	M4
63	1,4361	0,1544	0,8456	16,17	M4 + FS7
64	1,4031	0,0865	0,9135	18,39	FS7
65	1,3732	0,0422	0,9578	19,75	FS7
66	1,3545	0	1	20,91	FS7

Figure 16

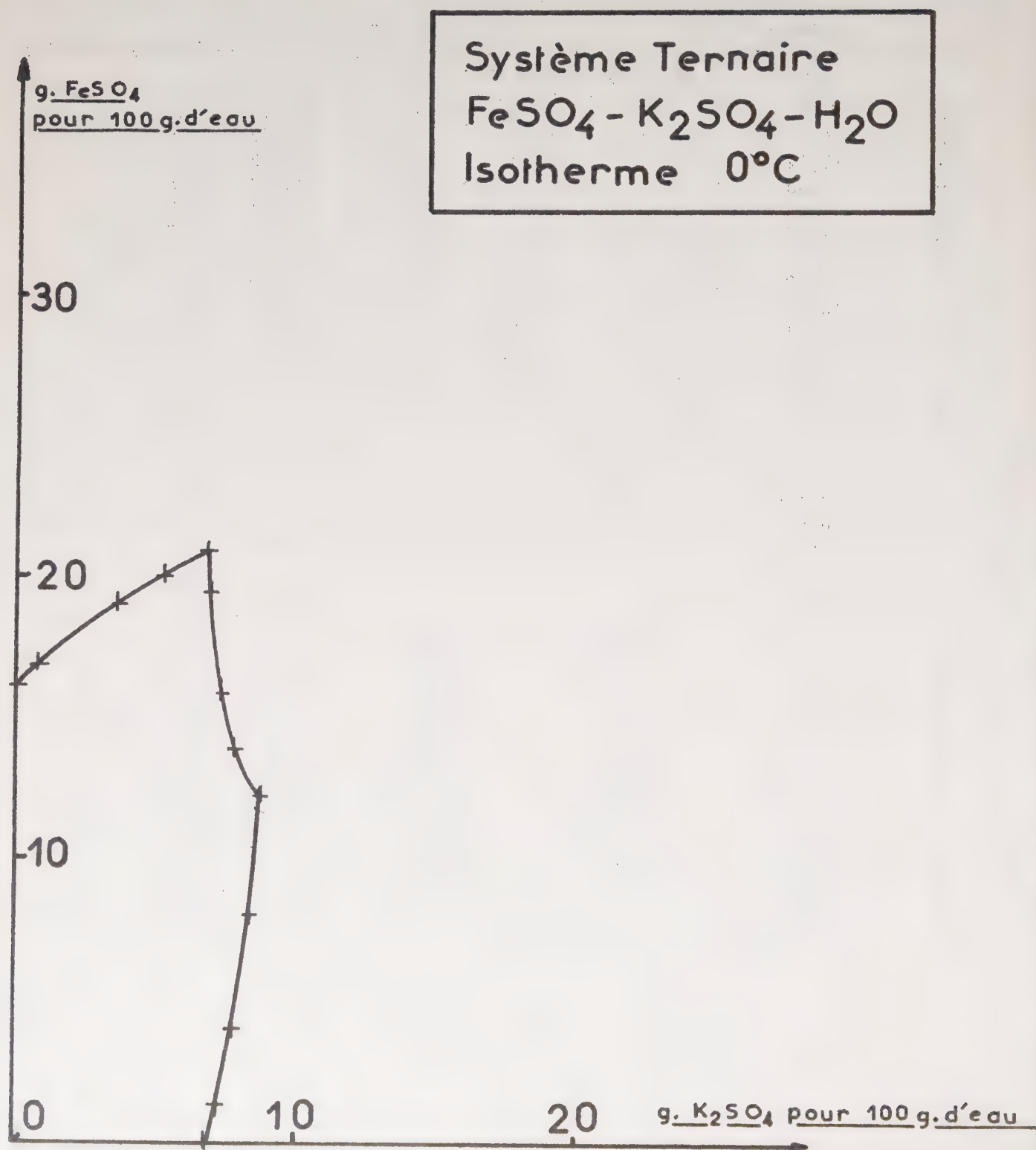


Figure 17

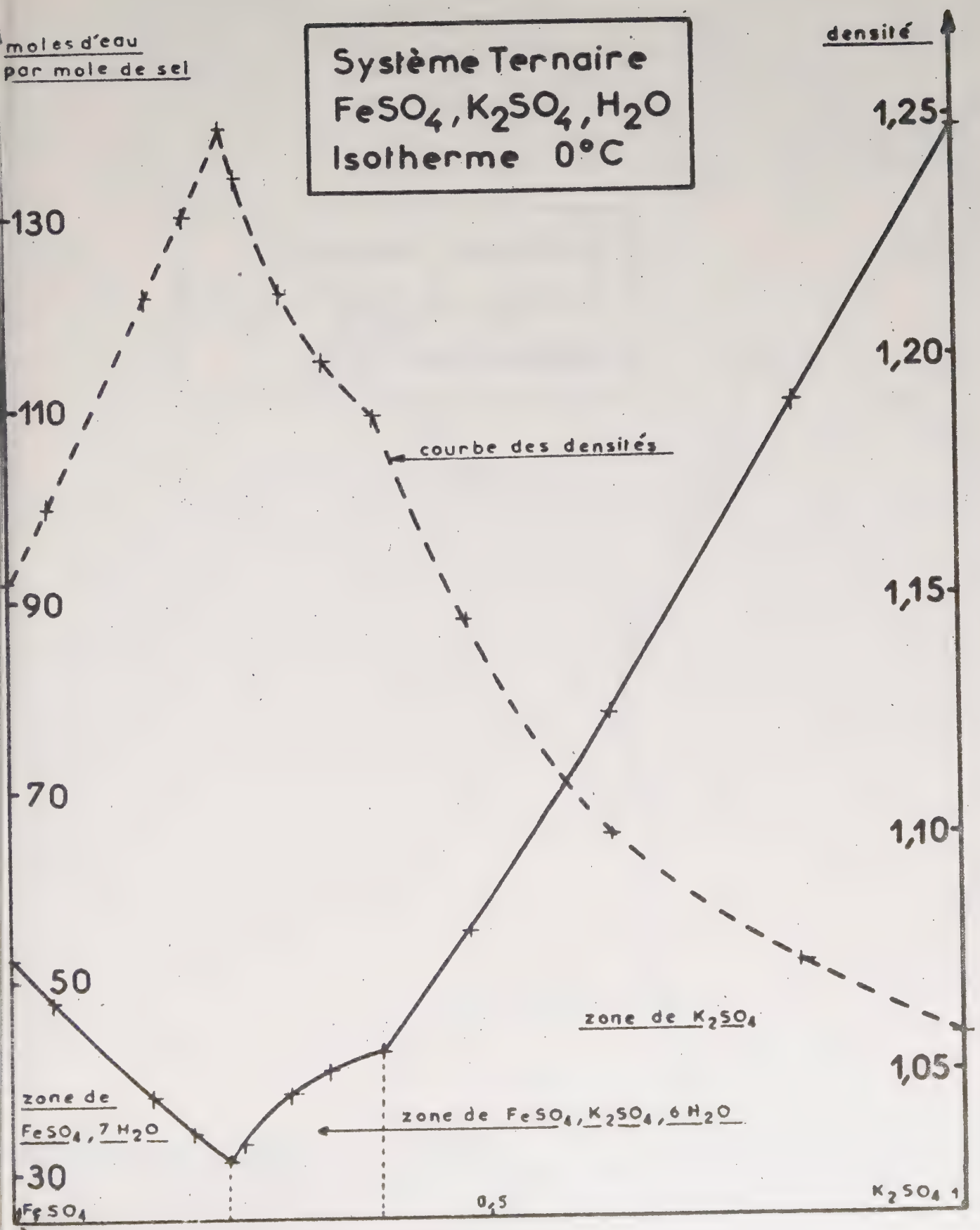


Figure 18

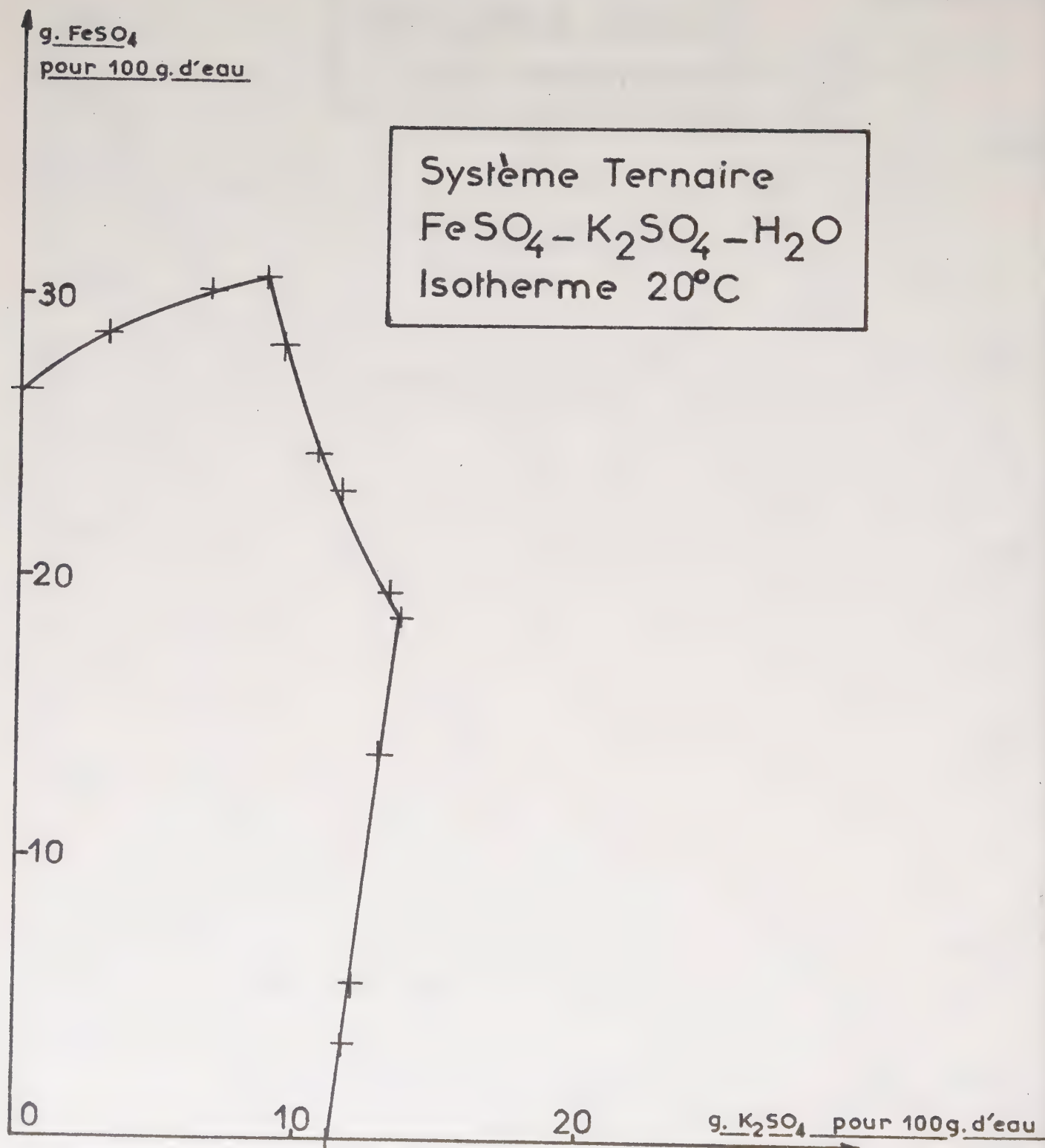


Figure 19

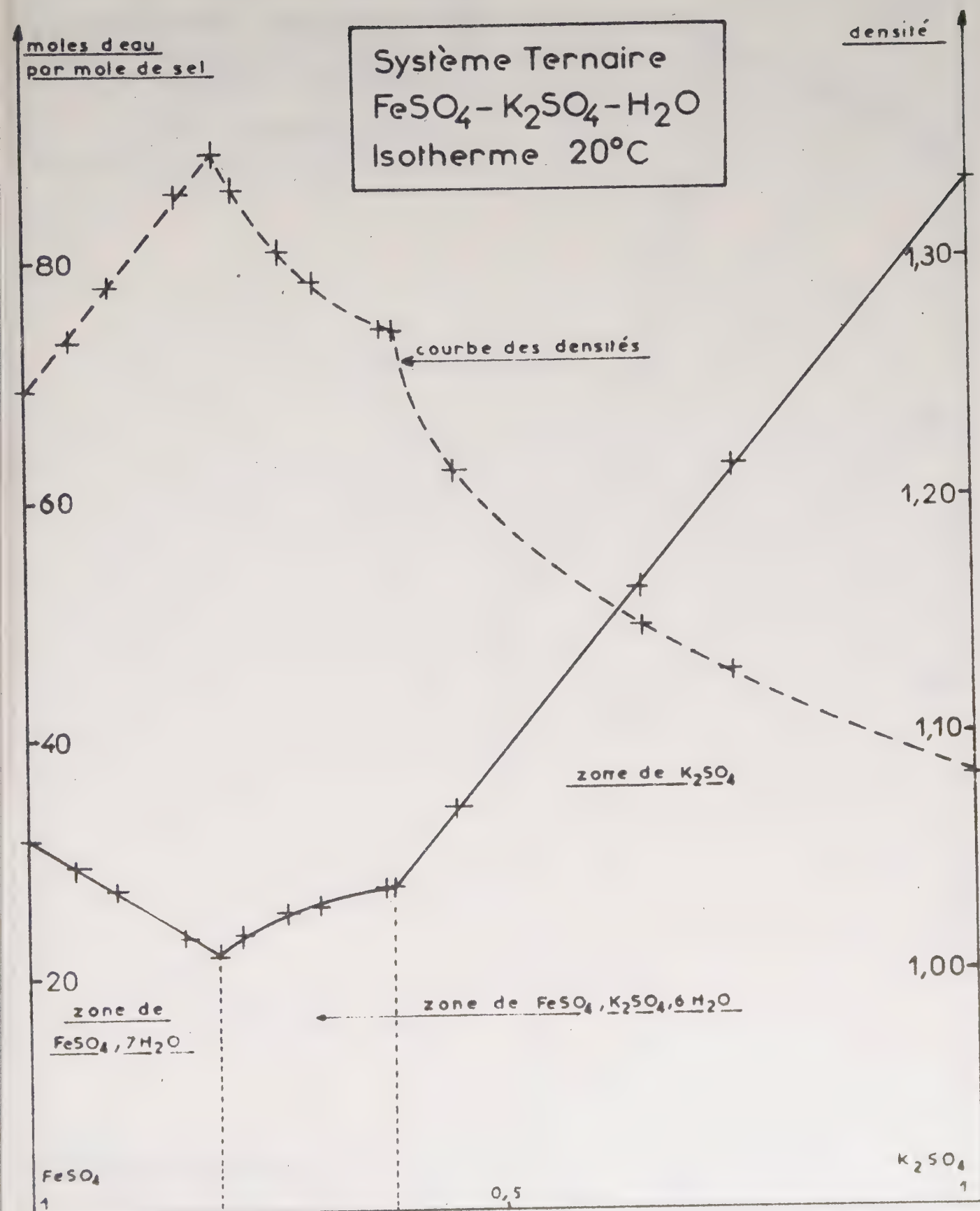


Figure 20

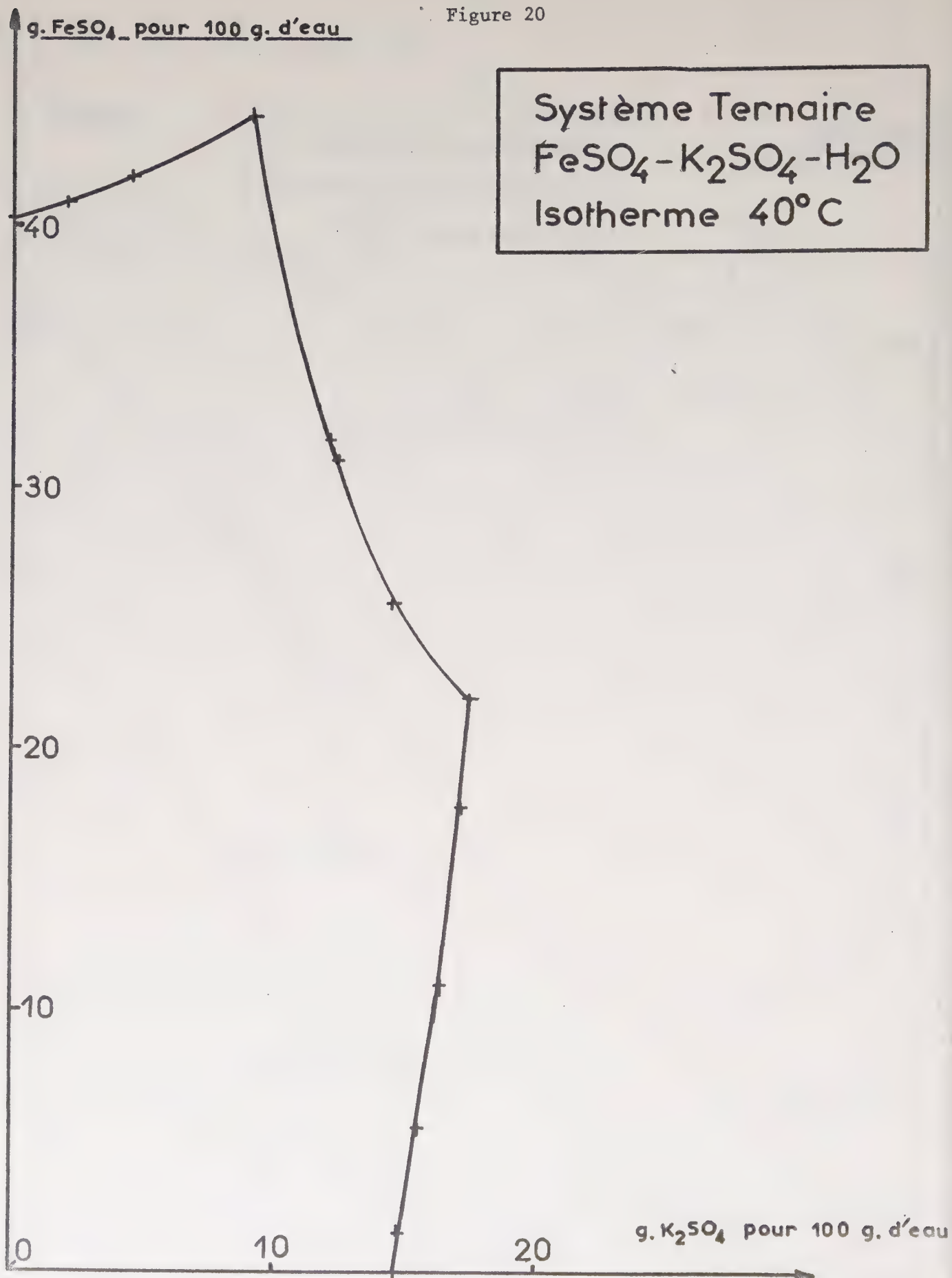


Figure 21

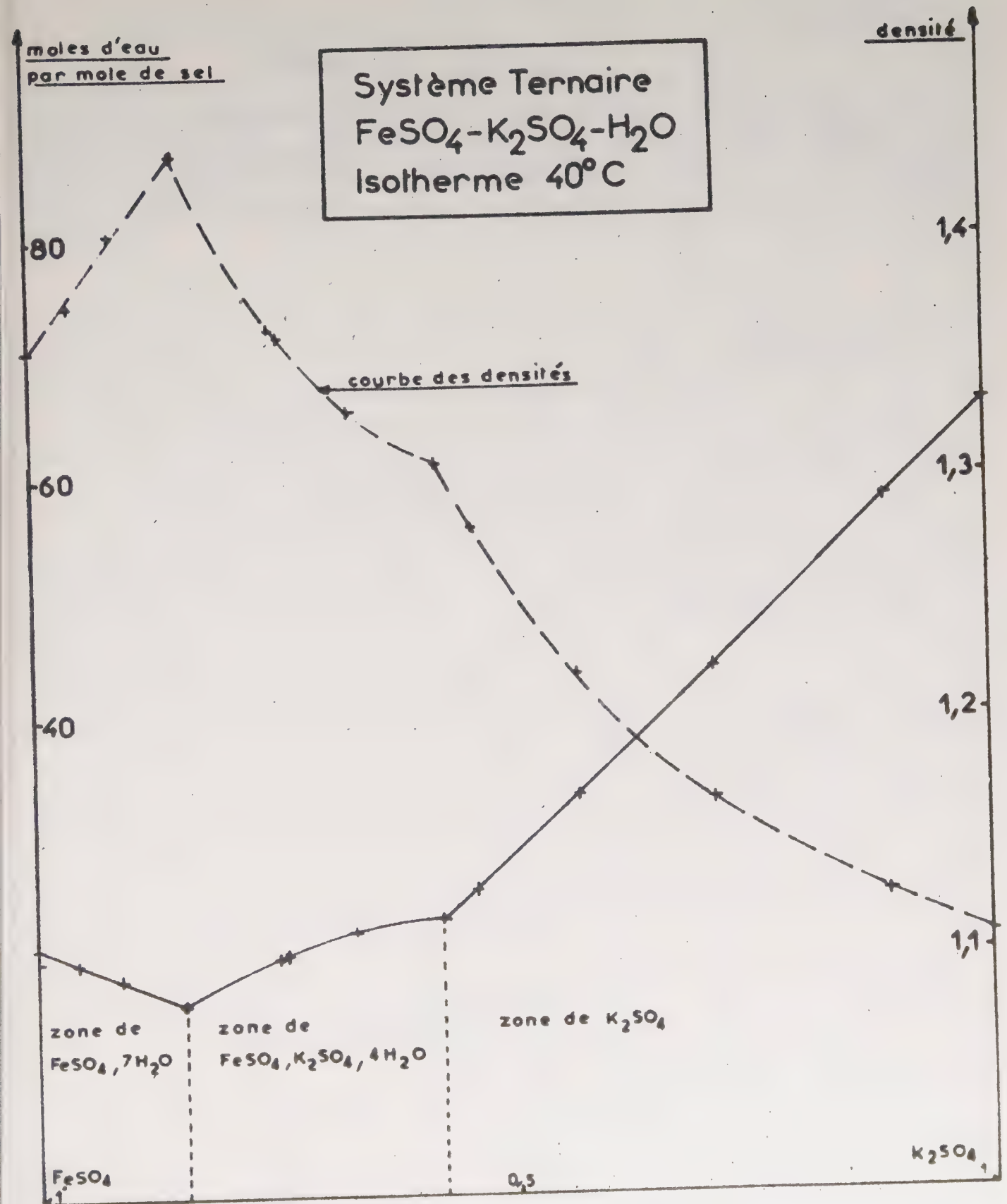
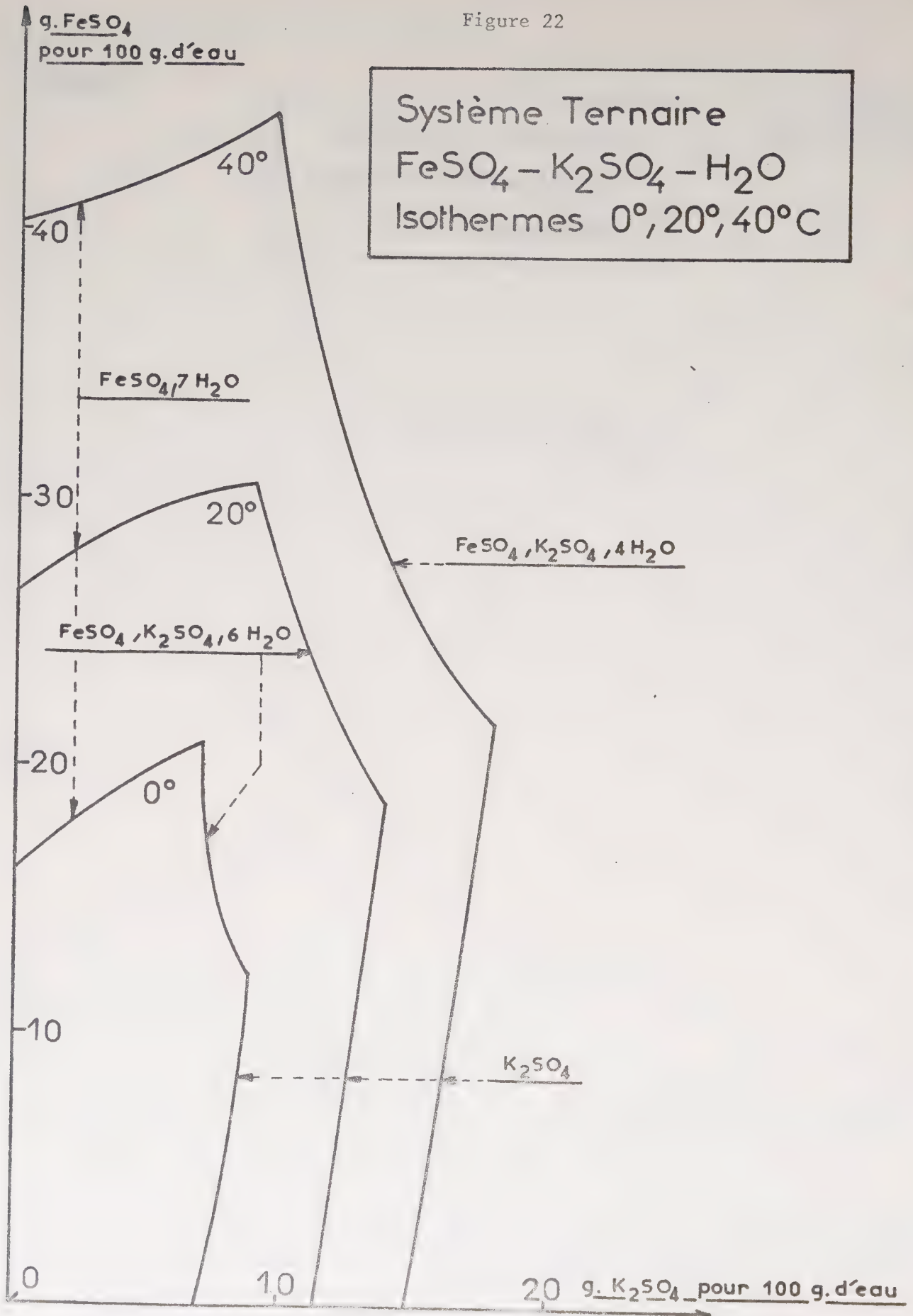


Figure 22



Les phases solides possibles sont à 0° et 20° les sels purs K_2SO_4 et $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et le sel double $FeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$; à 40° : K_2SO_4 ; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et $FeSO_4 \cdot 4H_2O$. C'est bien ce que laissait prévoir la littérature, sauf pour 0° où la littérature fait état de la formation de l'hydrate $K_2SO_4 \cdot H_2O$ que nous n'avons pas pu mettre en évidence.

Il est à remarquer qu'aux trois températures étudiées, le sel double est à dissolution non congruente. Dans ces conditions, il n'est pas possible de comparer nos résultats à ceux de TOBLER, la mise en solution du sel double ne pouvant conduire à une solution uniquement saturée de sel double, mais conduisant à une solution saturée d'abord en sulfate de potassium et ensuite saturée à la fois en sel double et en sulfate de potassium.

L'examen des diagrammes montre que le domaine de cristallisation du sel double croît au détriment de ceux des sels simples lorsque la température augmente.

3-2-3 - Le système $FeSO_4 - FeCl_2 - H_2O$.

Nous n'avons trouvé dans la littérature, aucune donnée relative à ce système.

Nos résultats figurent dans les tableaux XV pour 0°, XVI pour 20° et XVII pour 40°. Les diagrammes correspondants sont représentés par les figures 23 à 29.

A 0° et 20° les phases solides possibles sont celles que laissait prévoir l'étude des systèmes binaires des deux sels considérés.

Ces phases sont : à 0° : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et $FeCl_2 \cdot 6H_2O$
à 20° : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et $FeCl_2 \cdot 4H_2O$.

TABLEAU XV

Système ternaire $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Isotherme 0°C

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	FeSO_4	FeCl_2	FeSO_4	FeCl_2	eau	
67	16,10	0	13,86	0	86,14	FS7
68	14,19	1,87	12,23	1,61	86,16	FS7
69	12,77	3,31	11,00	2,85	86,15	FS7
70	10,44	6,95	8,89	5,92	85,19	FS7
71	9,04	10,08	7,59	8,47	83,94	FS7
72	7,44	12,99	6,18	10,79	83,03	FS7
73	5,19	21,48	4,10	16,96	78,94	FS7
74	3,50	32,27	2,57	23,77	73,66	FS7
75	2,71	43,50	1,86	29,75	68,39	FS7
76	2,71	49,11	1,79	32,35	65,85	FS7 + FC6
77	1,47	49,40	0,97	32,74	66,29	FC6
78	0	50,28	0	33,46	66,58	FC6

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		FeSO_4	FeCl_2	eau	
67	1,1539	1	0	52,41	FS7
68	1,1509	0,8636	0,1364	51,34	FS7
69	1,1493	0,7629	0,2371	50,40	FS7
70	1,1546	0,5560	0,4440	44,94	FS7
71	1,1651	0,4277	0,5723	39,92	FS7
72	1,1760	0,3233	0,6767	36,64	FS7
73	1,2195	0,1677	0,8323	27,26	FS7
74	1,2834	0,0828	0,9172	19,99	FS7
75	1,3522	0,0495	0,9505	15,37	FS7
76	1,3866	0,0440	0,9560	13,69	FS7 + FC6
77	1,3806	0,0242	0,9758	13,90	FC6
78	1,3759	0	1	13,99	FC6

TABLEAU XVI

Système ternaire $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Isotherme 20°C

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	FeSO_4	FeCl_2	FeSO_4	FeCl_2	eau	
79	26,65	0	21,04	0	78,96	FS7
80	20,57	4,43	16,46	3,55	79,99	FS7
81	16,53	8,65	13,21	6,91	79,88	FS7
82	14,52	11,32	11,54	8,99	79,47	FS7
83	13,72	12,64	10,86	10,00	79,14	FS7
84	11,88	15,97	9,29	12,49	78,22	FS7
85	8,80	23,43	6,66	17,72	75,62	FS7
86	7,83	26,59	5,83	19,78	74,39	FS7
87	5,52	42,14	3,74	28,54	67,72	FS7
88	5,46	57,28	3,35	35,20	61,45	FS7
89	5,27	60,80	3,17	36,61	60,22	FS7 + FC4
90	1,70	60,87	1,04	37,44	61,52	FC4
91	0	61,22	0	37,97	62,03	FC4

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		FeSO_4	FeCl_2	eau	
79	1,2464	1	0	31,66	FS7
80	1,2295	0,7947	0,2053	32,59	FS7
81	1,2235	0,6145	0,3855	31,35	FS7
82	1,2277	0,5169	0,4831	30,03	FS7
83	1,2293	0,4751	0,5249	29,21	FS7
84	1,2371	0,3828	0,6172	27,19	FS7
85	1,2654	0,2385	0,7615	22,86	FS7
86	1,2789	0,1971	0,8029	21,24	FS7
87	1,3663	0,0985	0,9015	15,05	FS7
88	1,4596	0,0736	0,9264	11,38	FS7
89	1,4705	0,0673	0,9327	10,79	FS7 + FC4
90	1,4558	0,0227	0,9773	11,29	FC4
91	1,4455	0	1	11,49	FC4

TABLEAU XVII

Systeme ternaire $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - Isotherme 40°C

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	FeSO_4	FeCl_2	FeSO_4	FeCl_2	eau	
92	40,34	0	28,74	0	71,26	FS7
93	37,90	2,00	27,09	1,43	71,48	FS7
94	33,04	6,45	23,69	4,62	71,69	FS7
95	28,10	11,07	20,19	7,95	71,86	FS7
96	20,78	21,91	14,56	15,36	70,08	FS7
97	16,83	36,76	10,96	23,94	65,10	FS7
98	16,19	38,59	10,46	24,93	64,61	FS7 + FS4
99	16,67	42,03	8,73	27,46	63,81	FS4
100	10,97	52,32	6,72	32,04	61,24	FS4
101	9,38	66,55	5,33	37,83	56,84	FS4 + FC4
102	8,50	67,05	4,84	38,19	56,97	FC4
103	3,91	68,77	2,27	39,82	57,91	FC4
104	0	70,46	0	41,34	58,66	FC4

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		FeSO_4	FeCl_2	eau	
92	1,3545	1	0	20,91	FS7
93	1,3456	0,9406	0,0594	20,93	FS7
94	1,3299	0,8104	0,1896	20,69	FS7
95	1,3249	0,6792	0,3208	20,39	FS7
96	1,3387	0,4416	0,5584	17,93	FS7
97	1,3982	0,2762	0,7238	13,85	FS7
98	1,4095	0,2592	0,7408	13,50	FS7 + FS4
99	1,4158	0,2095	0,7905	12,92	FS4
100	1,4512	0,1489	0,8511	11,44	FS4
101	1,5210	0,1052	0,8948	9,46	FS4 + FC4
102	1,5193	0,0957	0,9043	9,49	FC4
103	1,4994	0,0453	0,9547	9,77	FC4
104	1,4864	0	1	9,98	FC4

Figure 23

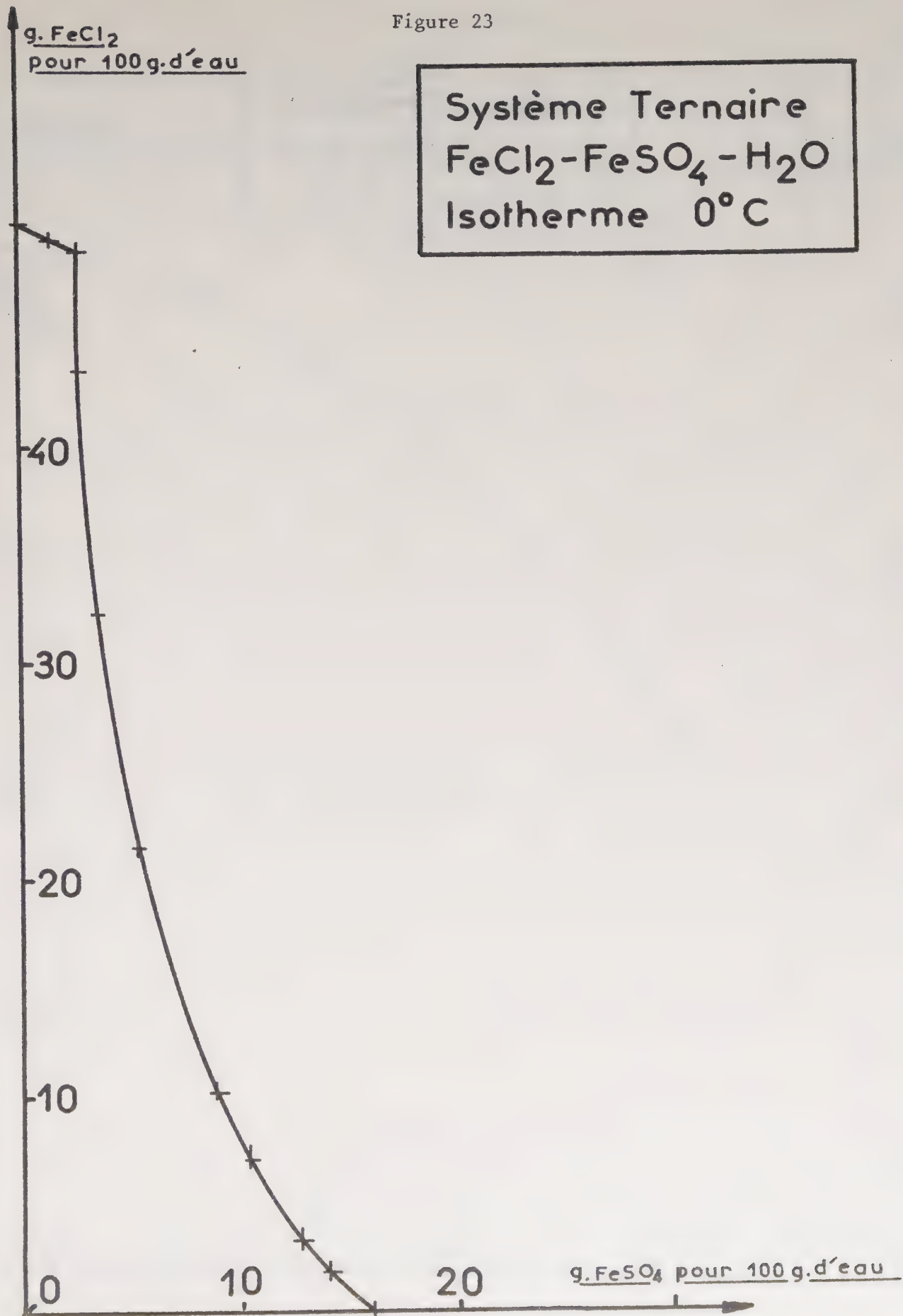


Figure 24

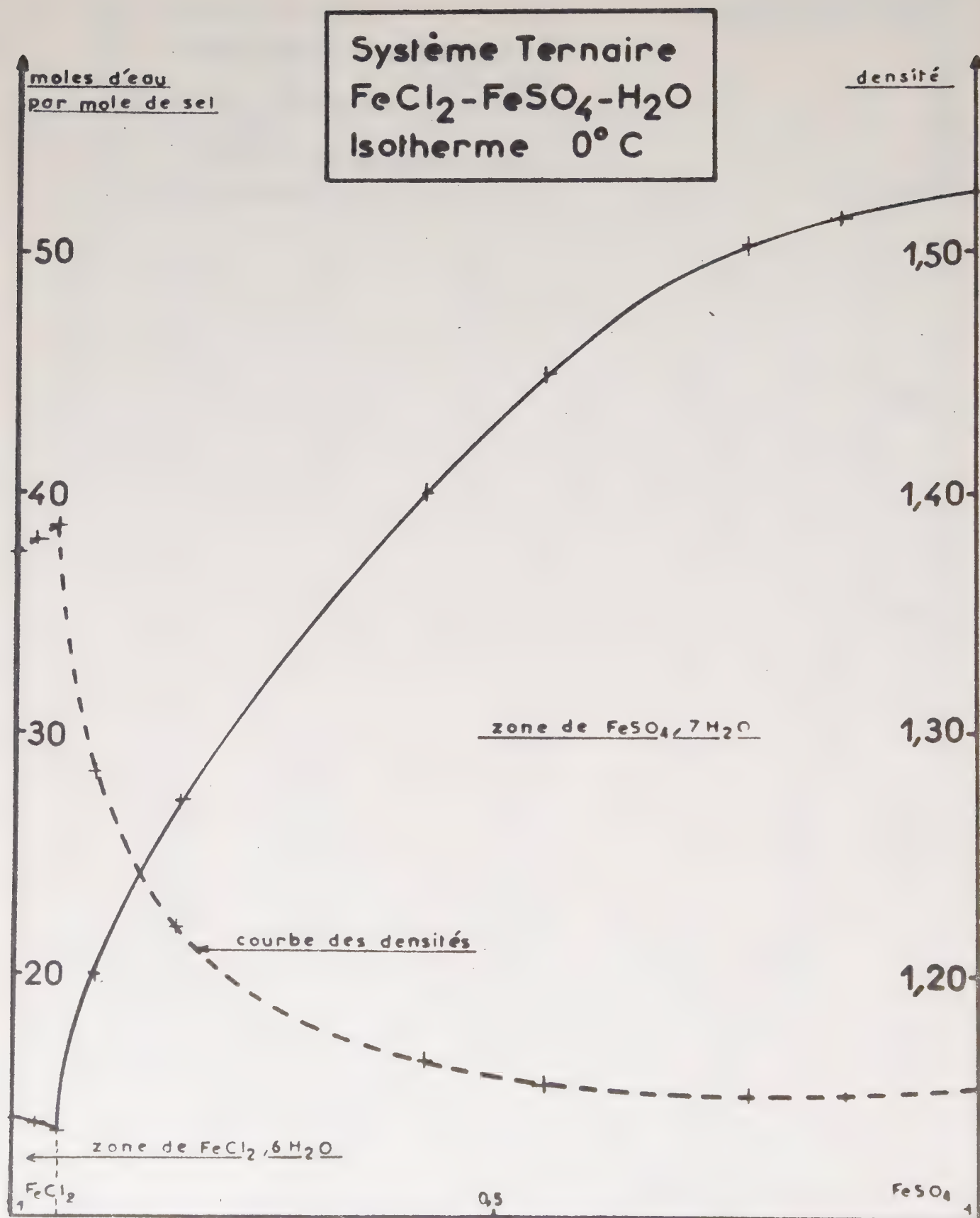


Figure 25

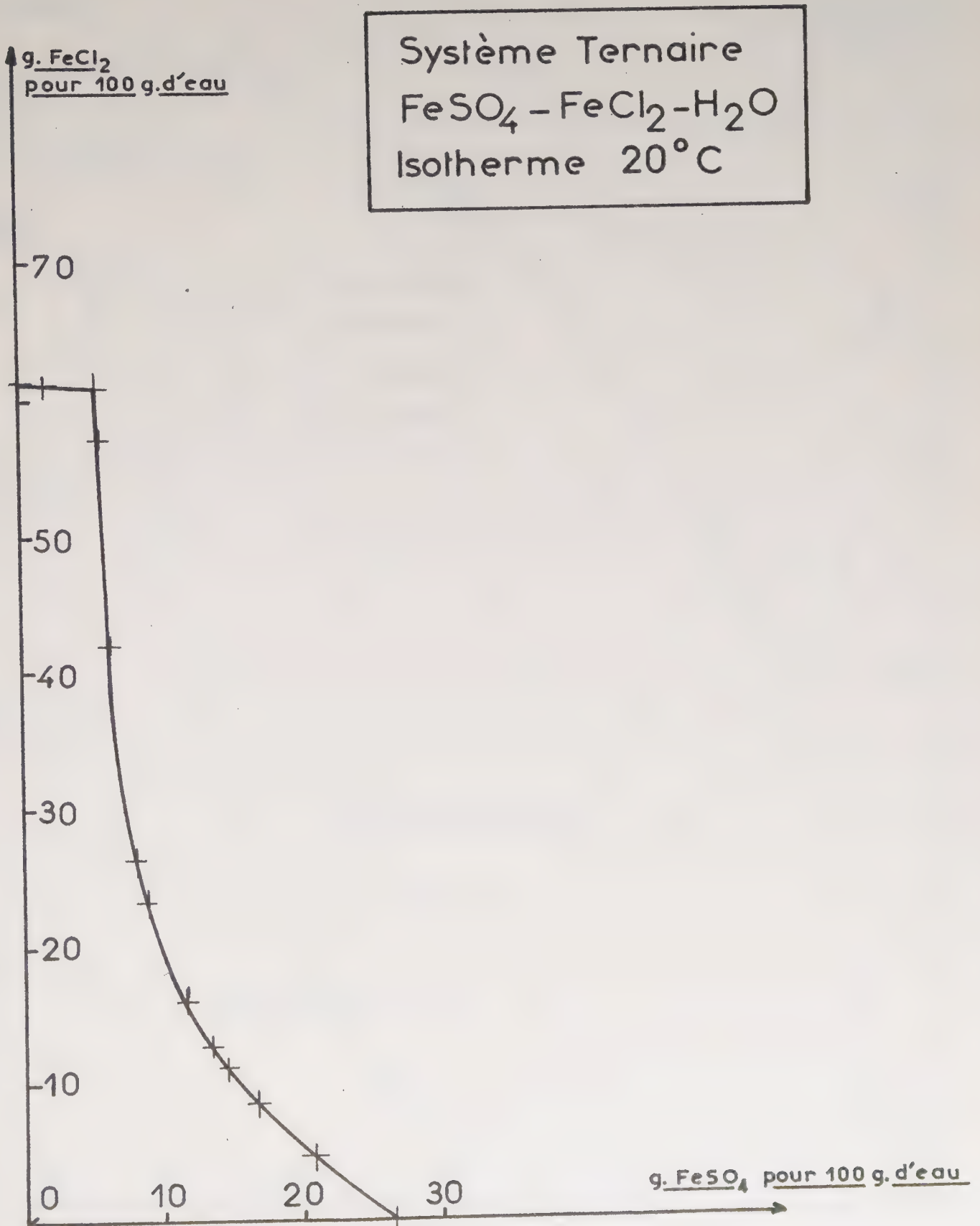


Figure 26

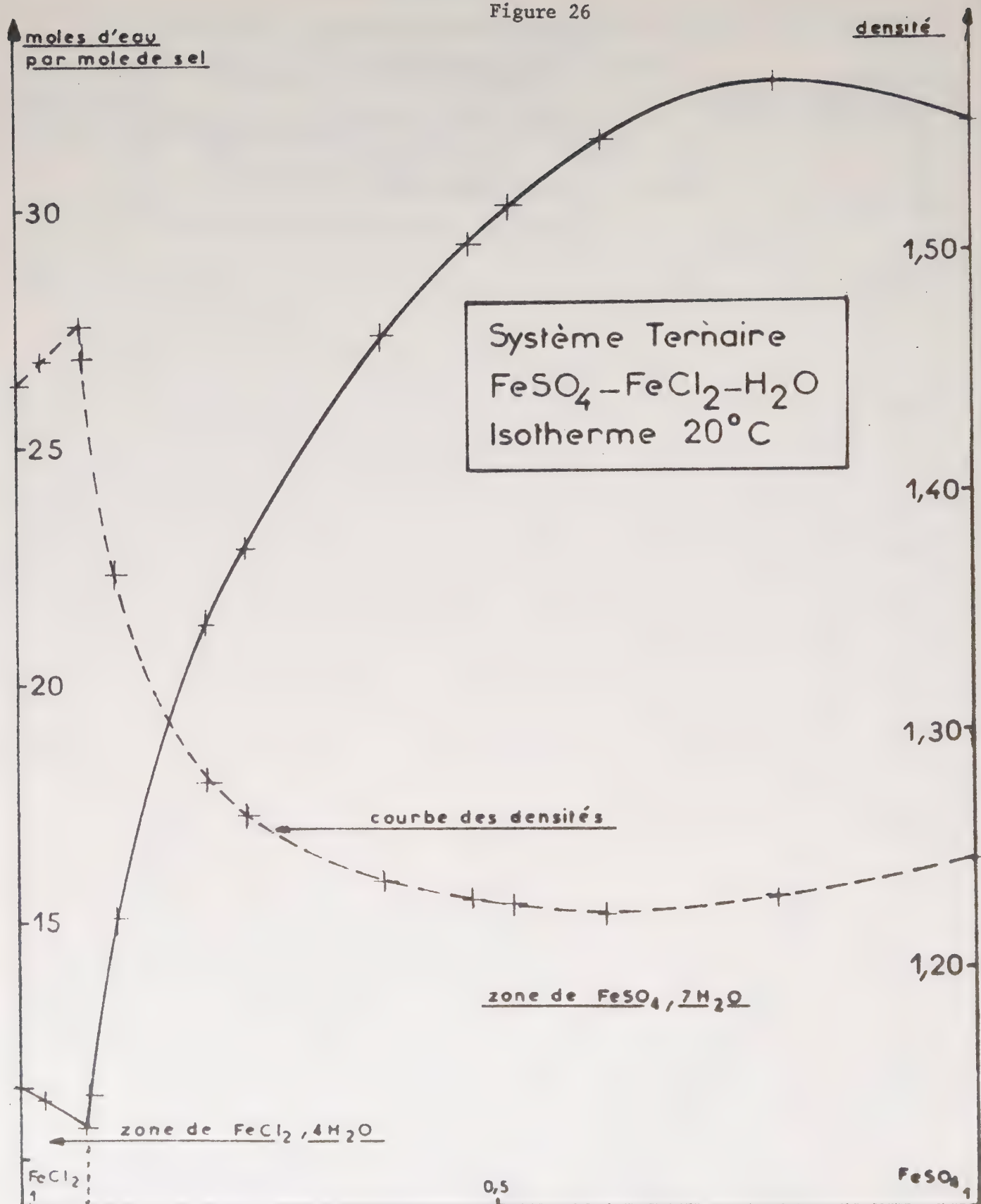


Figure 27

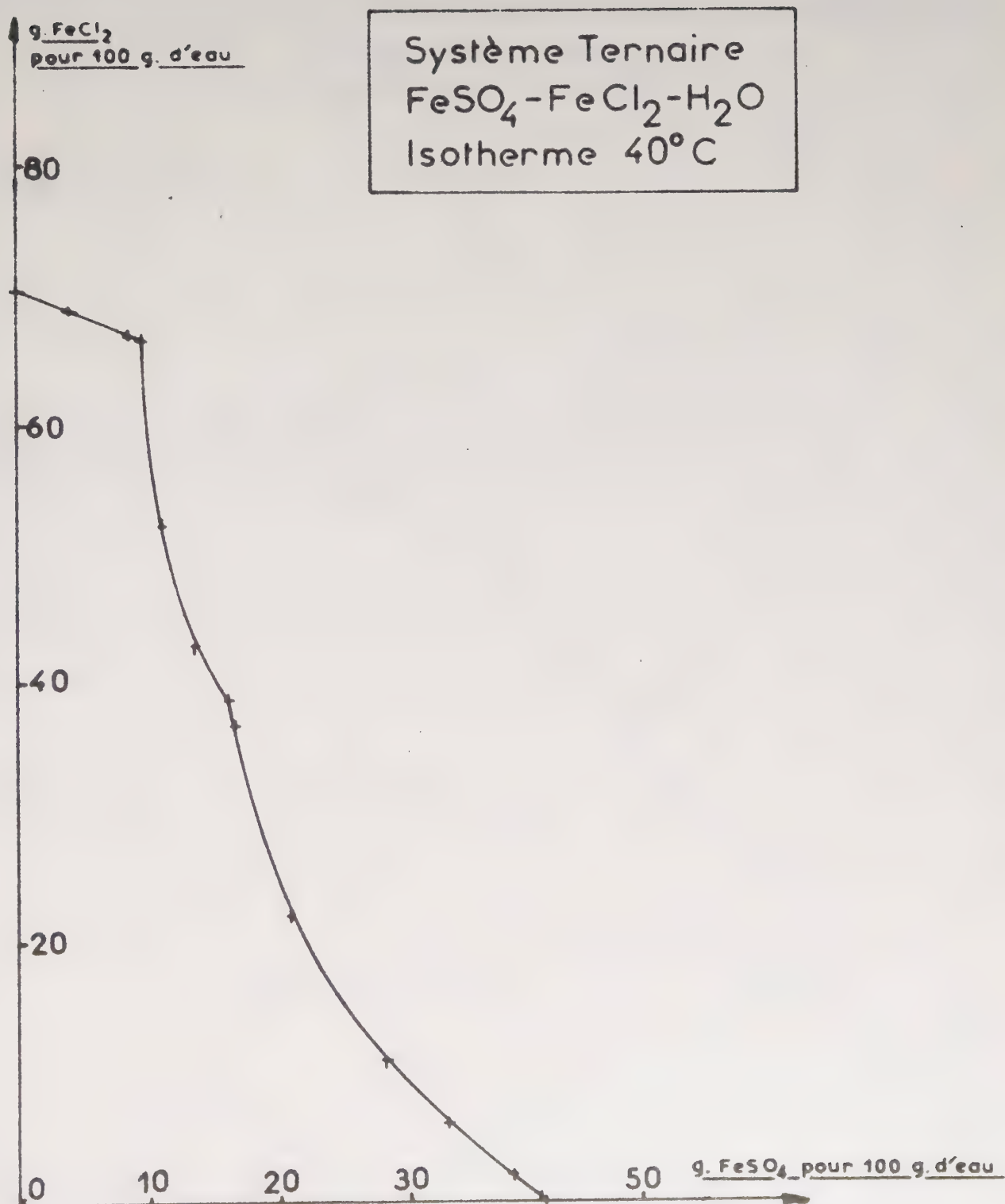


Figure 28

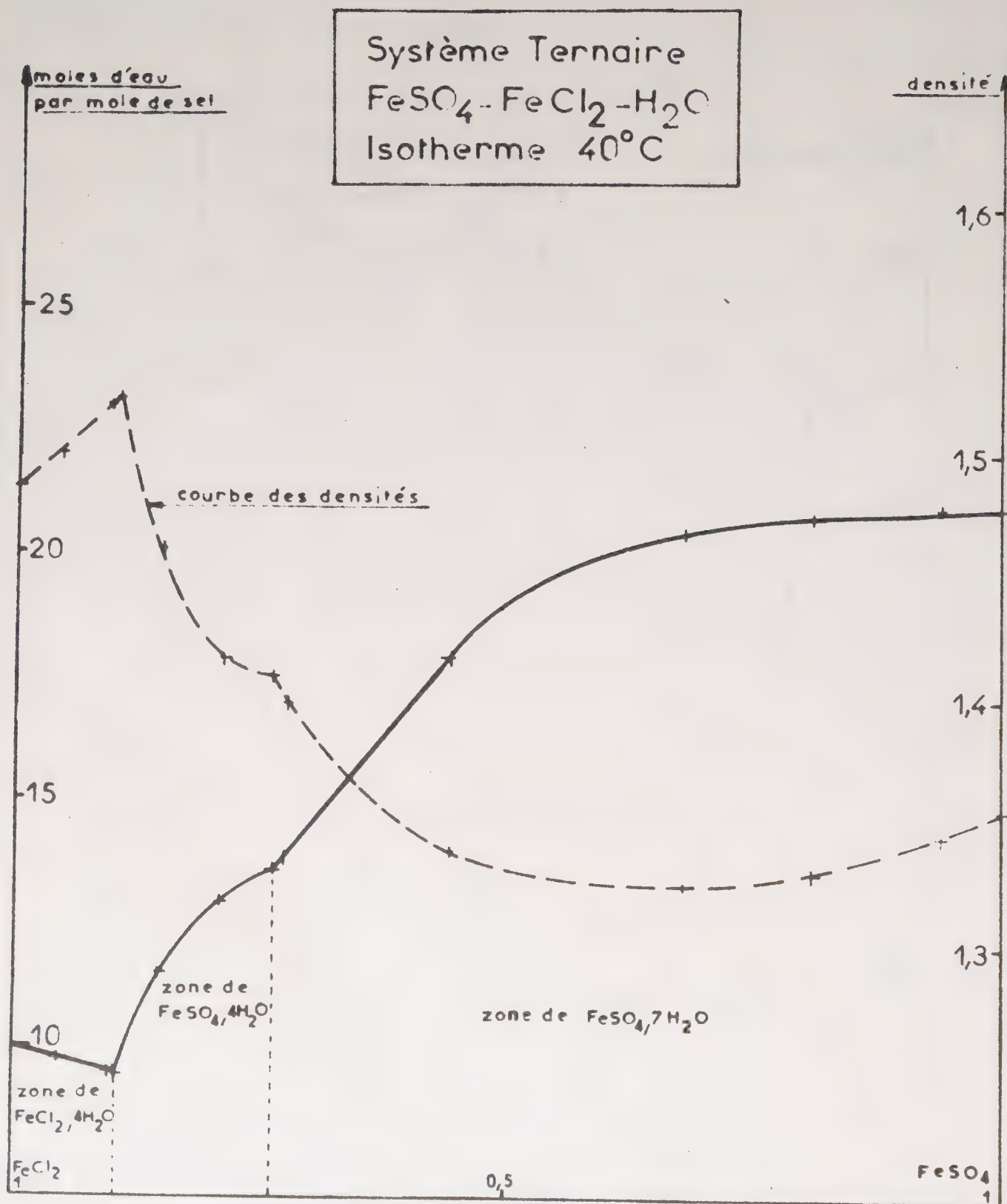
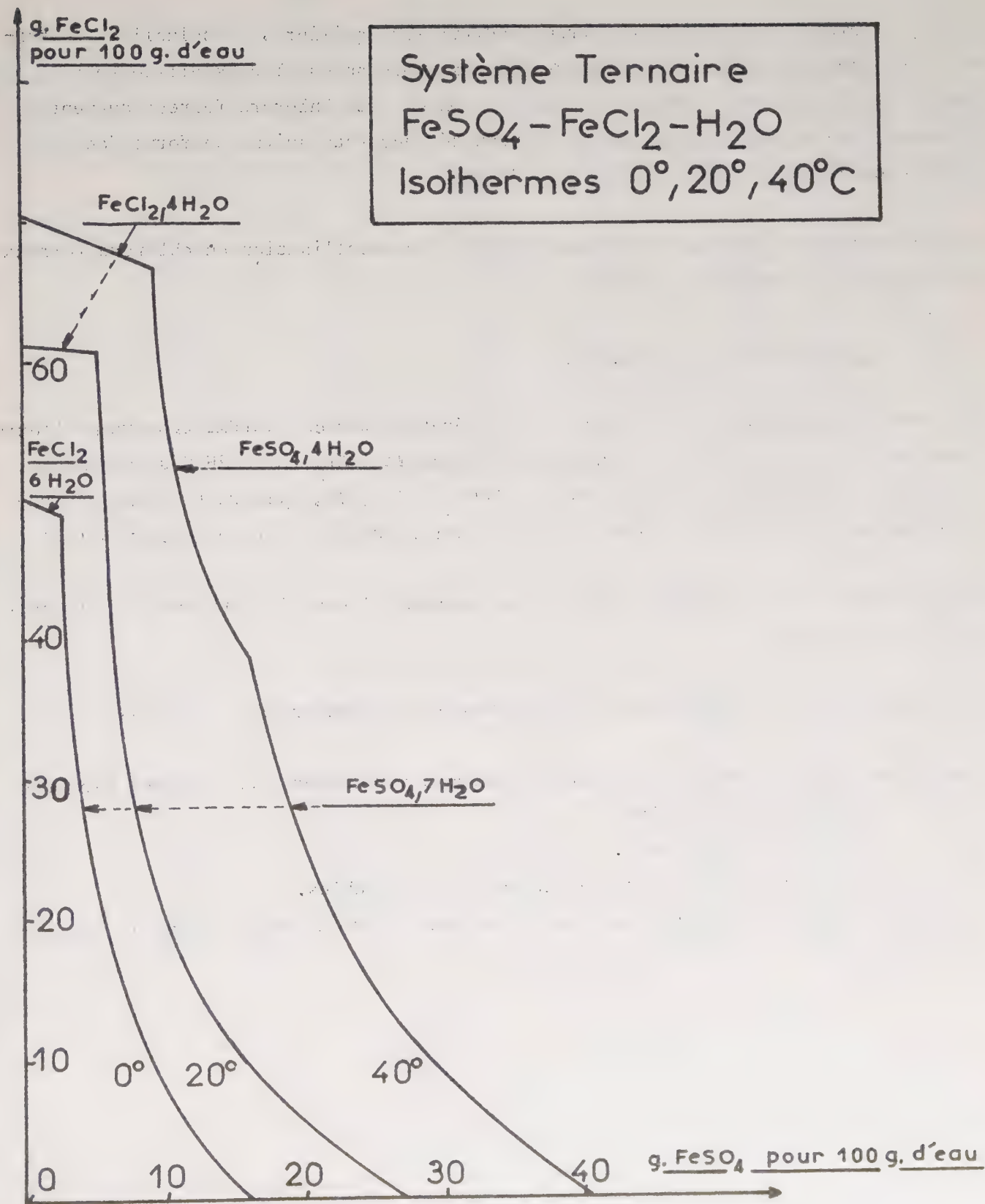


Figure 29

Système Ternaire
 $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$
 Isothermes $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ\text{C}$



A 40°, la présence du chlorure ferreux modifie les équilibres de solubilité de sorte que, pour des teneurs en chlorure ferreux croissantes il cristallise soit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le chlorure ferreux augmente le domaine de solubilité du sulfate ferreux tétrahydraté qui ne se forme dans le système eau-sulfate ferreux qu'au delà de 56,6°.

Dans le système ternaire, le domaine relatif de cristallisation du chlorure ferreux croît quand la température augmente.

3-2-4 - Le système FeCl_2 - KCl - H_2O .

Les seuls renseignements que fournit la littérature sur ce système concernent l'existence de deux sels doubles. L'un d'eux, de formule $\text{FeCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se formerait au dessus de 38,3° C (13.81) ; l'autre : $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pourrait s'obtenir synthétiquement par mélange à l'ébullition des solutions des deux constituants (10).

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux XVIII pour l'isotherme 0°, XIX pour 20°, et XX pour 40°.

Les figures 30 à 36 représentent les diagrammes des isothermes de ce système.

Les phases solides possibles sont celles prévues par l'étude des systèmes binaires :

à 0° : $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et KCl

à 20° et 40° : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et KCl .

Nous n'avons pas constaté la précipitation de sels doubles.

Le domaine relatif de cristallisation du chlorure ferreux croît lorsque la température s'élève.

TABLEAU XVIII

Système ternaire $\text{FeCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ - Isotherme 0°C

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	FeCl_2	KCl	FeCl_2	KCl	eau	
105	50,28	0	33,46	0	66,54	FC6
106	50,51	1,26	33,28	0,83	65,89	FC6
107	50,84	3,32	32,95	2,15	64,90	FC6
108	52,11	7,64	32,62	4,78	62,60	FC6 + KCl
109	31,80	10,59	22,34	7,43	70,23	KCl
110	26,99	11,71	19,46	8,44	72,10	KCl
111	19,66	14,99	14,60	11,13	74,27	KCl
112	14,09	17,88	10,67	13,55	75,78	KCl
113	7,40	22,17	5,71	17,11	77,18	KCl
114	5,84	23,43	4,52	18,13	77,35	KCl
115	2,72	25,70	2,12	20,01	77,87	KCl
116	0	27,78	0	21,74	78,26	KCl

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		FeCl_2	K_2Cl_2	eau	
105	1,3759	1	0	13,99	FC6
106	1,3842	0,9792	0,0208	13,64	FC6
107	1,3938	0,9475	0,0525	13,11	FC6
108	1,4169	0,8892	0,1108	12,00	FC6 + KCl
109	1,1657	0,7794	0,2206	17,24	KCl
110	1,2691	0,7305	0,2695	19,04	KCl
111	1,2334	0,6067	0,3933	21,71	KCl
112	1,2081	0,4810	0,5190	24,02	KCl
113	1,1806	0,2820	0,7180	26,80	KCl
114	1,1747	0,2268	0,7732	27,30	KCl
115	1,1633	0,1107	0,8893	28,63	KCl
116	1,1538	0	1	29,78	KCl

TABLEAU XIX

Système ternaire $\text{FeCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ - Isotherme 20°C

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	FeCl_2	KCl	FeCl_2	KCl	eau	
117	61,22	0	37,97	0	62,03	FC4
118	62,18	4,30	37,35	2,58	60,07	FC4
119	63,09	5,88	37,34	3,48	59,18	FC4
120	64,65	11,41	36,72	6,48	56,80	FC4
121	64,84	13,94	36,27	7,80	55,93	FC4 + KCl
122	56,35	13,75	33,13	8,08	58,79	KCl
123	52,82	13,55	31,75	8,14	60,11	KCl
124	40,46	13,99	26,19	9,06	64,75	KCl
125	28,37	17,54	19,44	12,02	68,54	KCl
126	24,45	19,39	17,00	13,48	69,52	KCl
127	22,27	20,01	15,66	14,06	70,28	KCl
128	19,52	21,46	13,85	12,22	73,93	KCl
129	15,17	24,17	10,89	17,35	71,76	KCl
130	12,02	26,14	8,70	18,92	72,38	KCl
131	10,58	27,33	7,67	19,82	72,51	KCl
132	3,33	31,76	2,49	23,75	73,76	KCl
133	0	34,37	0	25,58	74,42	KCl

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		FeCl_2	K_2Cl_2	eau	
117	1,4455	1	0	11,49	FC4
118	1,4662	0,9446	0,0554	10,69	FC4
119	1,4735	0,9266	0,0734	10,33	FC4
120	1,4912	0,8696	0,1304	9,46	FC4
121	1,5071	0,8455	0,1545	9,17	FC4 + KCl
122	1,4590	0,8282	0,1718	10,34	KCl
123	1,4357	0,8210	0,1790	10,93	KCl
124	1,3613	0,7728	0,2272	13,44	KCl
125	1,2975	0,6554	0,3446	16,25	KCl
126	1,2772	0,5972	0,4028	17,18	KCl
127	1,2672	0,5670	0,4330	17,91	KCl
128	1,2540	0,5170	0,4830	18,63	KCl
129	1,2343	0,4247	0,5753	19,69	KCl
130	1,2214	0,3509	0,6491	20,54	KCl
131	1,2159	0,3129	0,6871	20,80	KCl
132	1,1867	0,1097	0,8903	23,19	KCl
133	1,1737	0	1		KCl

TABLEAU XX

Système ternaire $\text{FeCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ - Isotherme 40°C

N°	g/100g d'eau		g/100g de solution			Phases solides
	FeCl_2	KCl	FeCl_2	KCl	eau	
134	70,46	0	41,34	0	58,66	FC4
135	71,25	2,61	40,98	1,50	57,52	FC4
136	73,92	10,47	40,09	5,68	54,23	FC4
137	74,49	20,30	39,79	10,16	50,05	FC4 + KCl
138	72,18	18,88	37,78	9,88	52,34	KCl
139	64,37	18,43	35,21	10,08	54,71	KCl
140	42,83	16,62	26,37	12,08	61,55	KCl
141	29,52	23,27	19,32	15,23	65,45	KCl
142	28,35	23,64	18,65	15,55	65,80	KCl
143	18,96	27,69	12,93	18,88	68,19	KCl
144	9,48	33,35	6,64	23,35	70,01	KCl
145	0	40,37	0	28,76	71,24	KCl

N°	densité des solutions	moles/mole de sel dissous			Phases solides
		FeCl_2	K_2Cl_2	eau	
134	1,4864	1	0	9,98	FC4
135	1,5036	0,9698	0,0302	9,58	FC4
136	1,5424	0,8925	0,1075	8,49	FC4
137	1,5807	0,8216	0,1784	7,27	FC4 + KCl
138	1,5487	0,8181	0,1819	7,97	KCl
139	1,5075	0,8042	0,1958	8,79	KCl
140	1,3913	0,7197	0,2803	11,82	KCl
141	1,3224	0,5988	0,4012	14,27	KCl
142	non mesurée	0,5852	0,4148	14,52	KCl
143	non mesurée	0,4462	0,5538	16,55	KCl
144	1,2319	0,2507	0,7493	18,59	KCl
145	1,1981	0	1	20,52	KCl

Figure 30

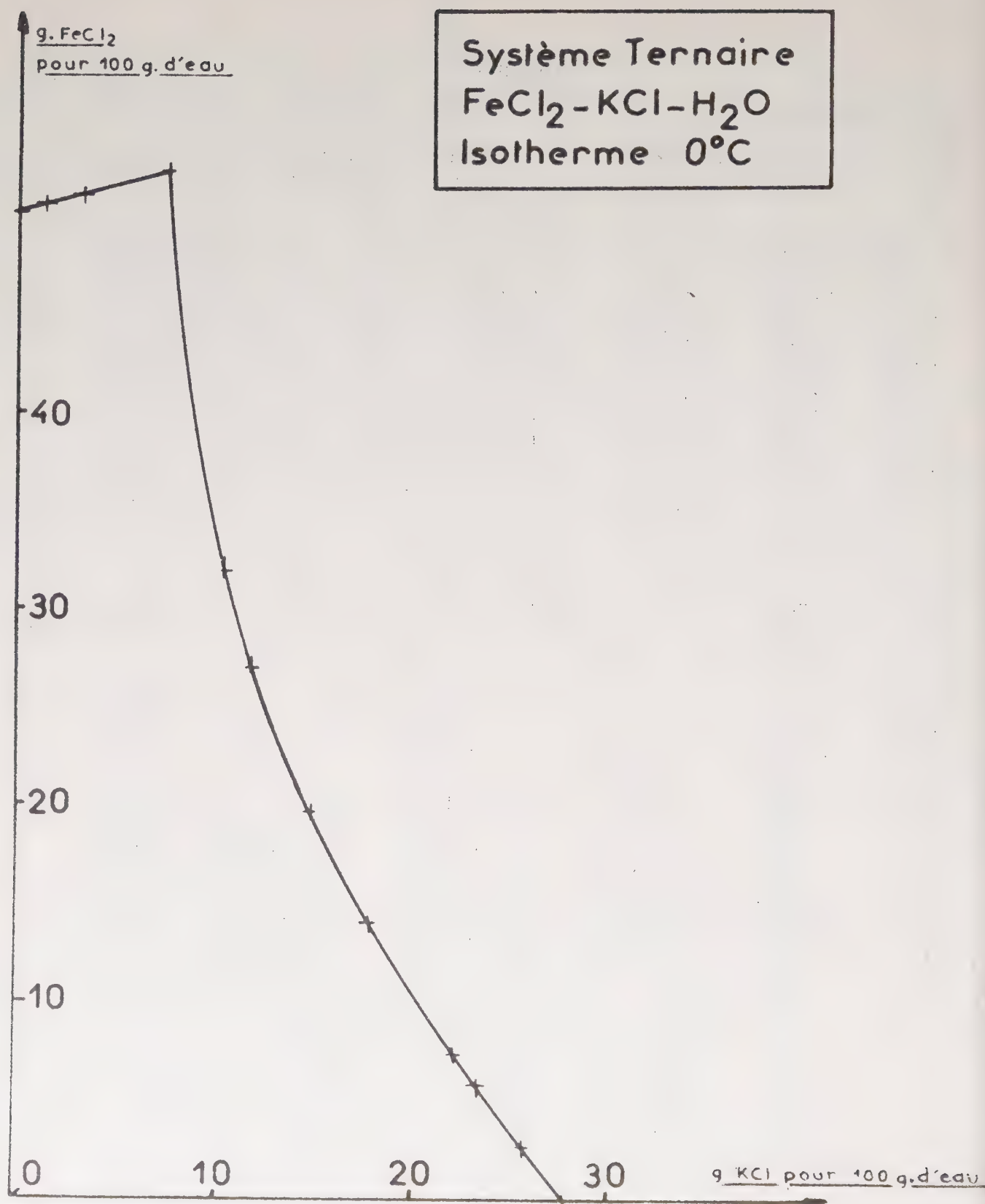


Figure 31

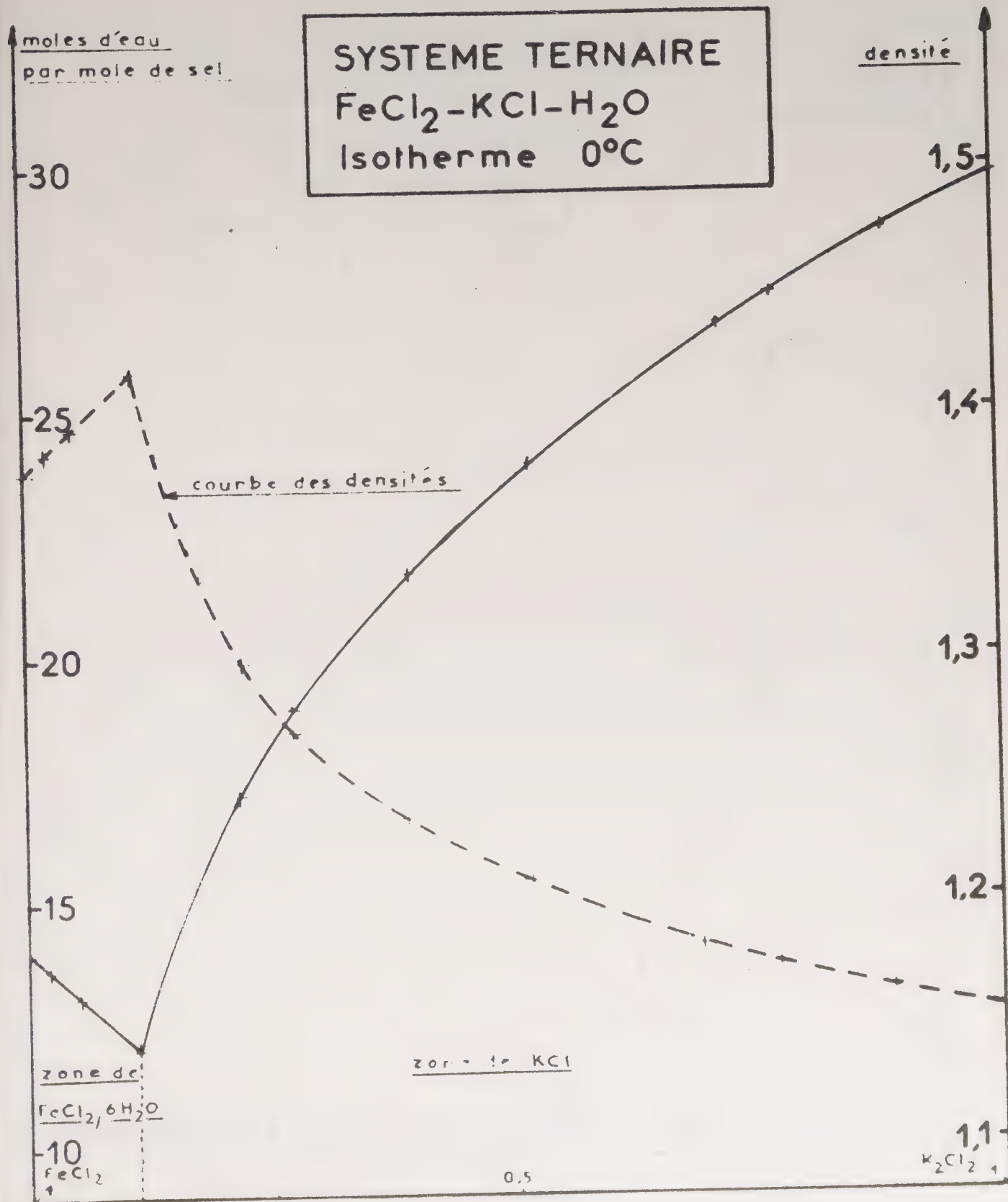


Figure 32

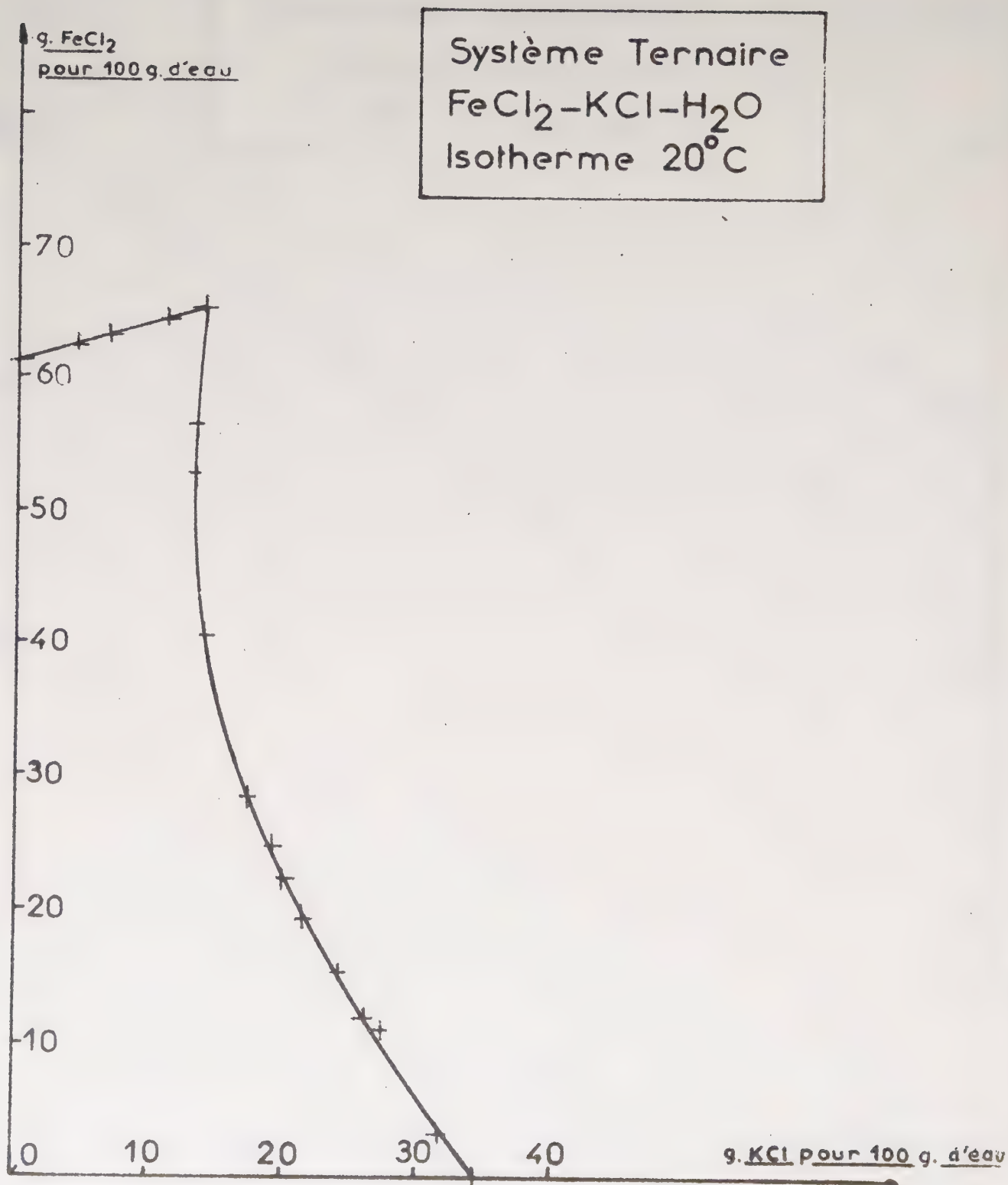


Figure 33

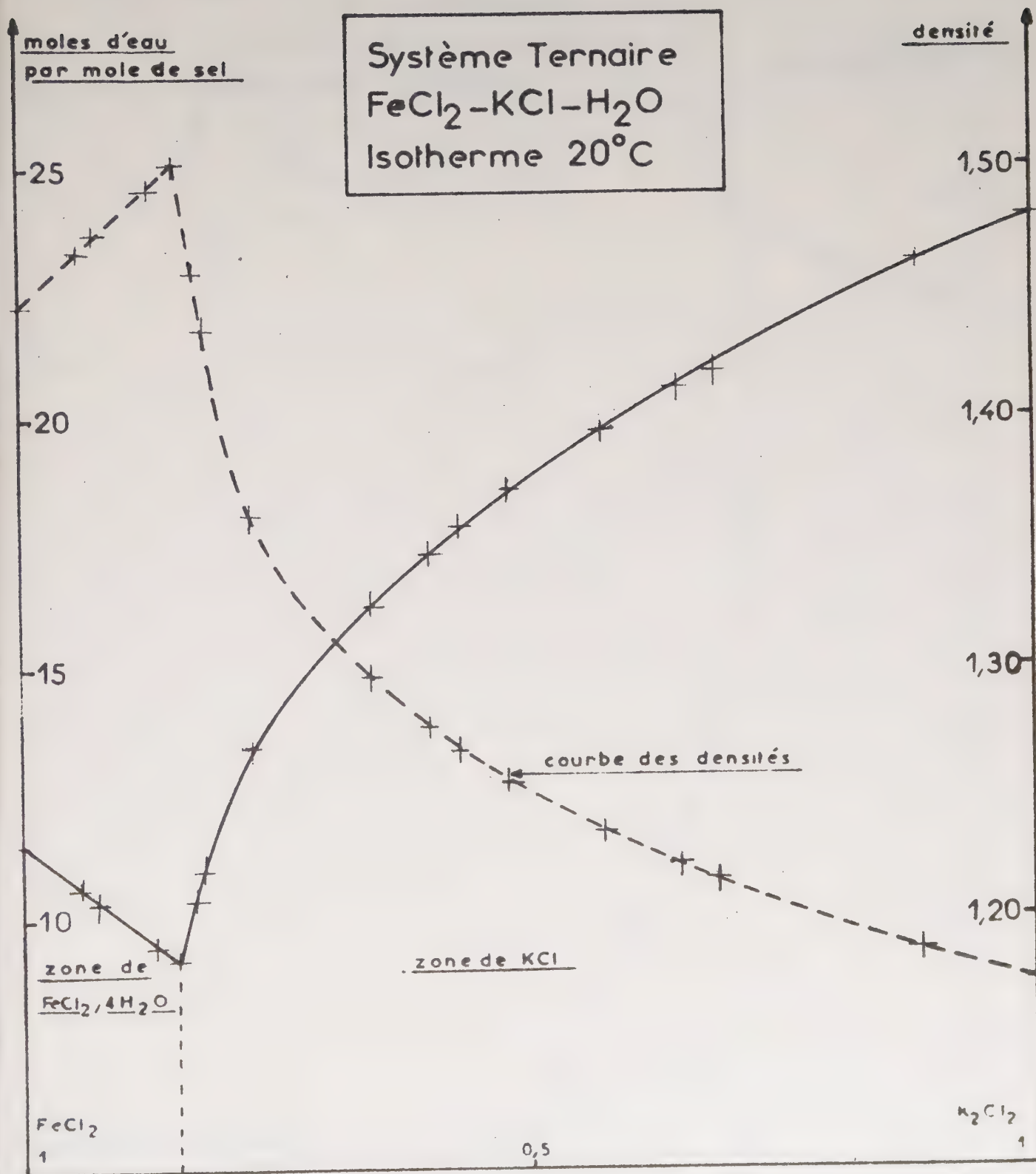


Figure. 34

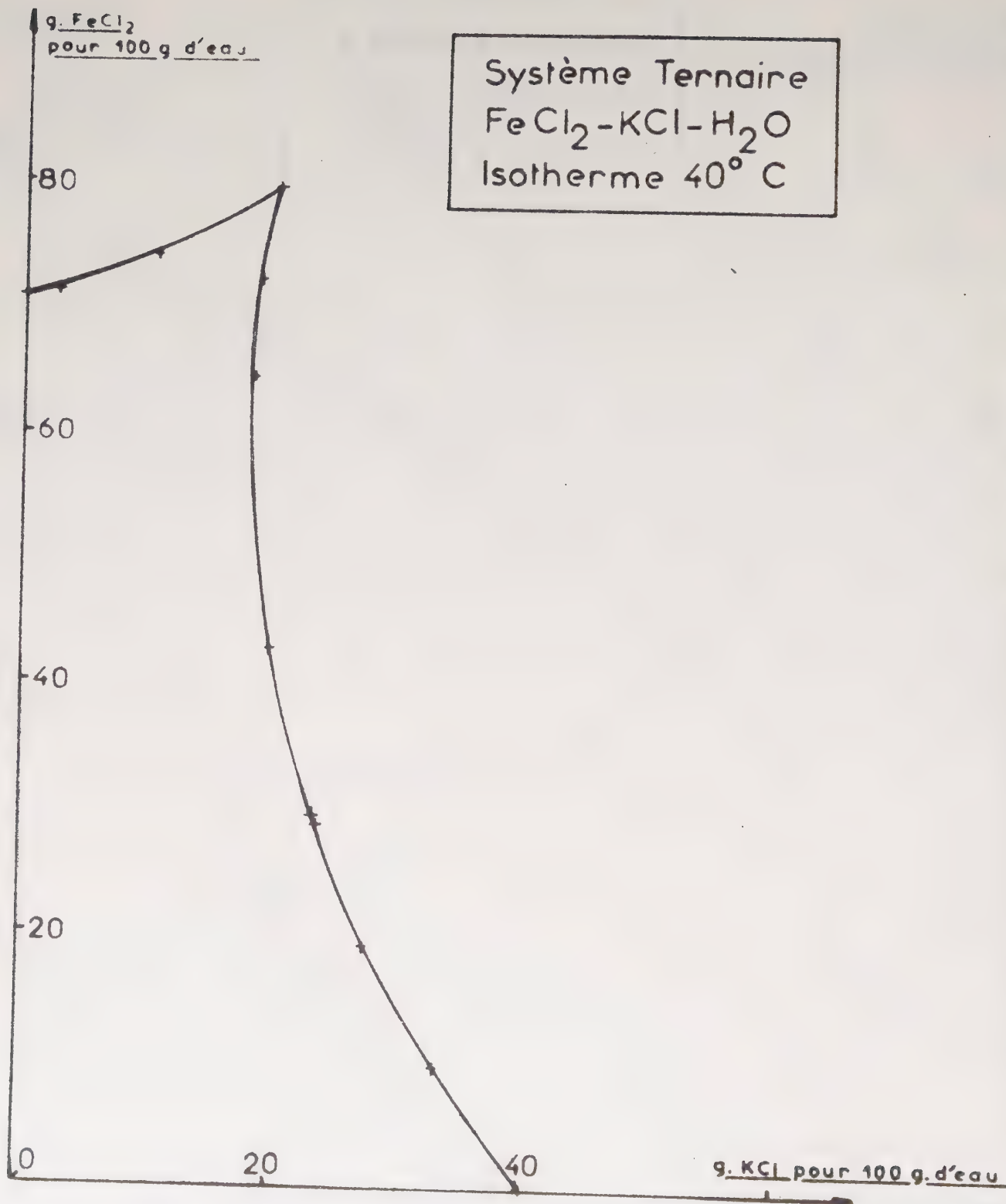


Figure 35

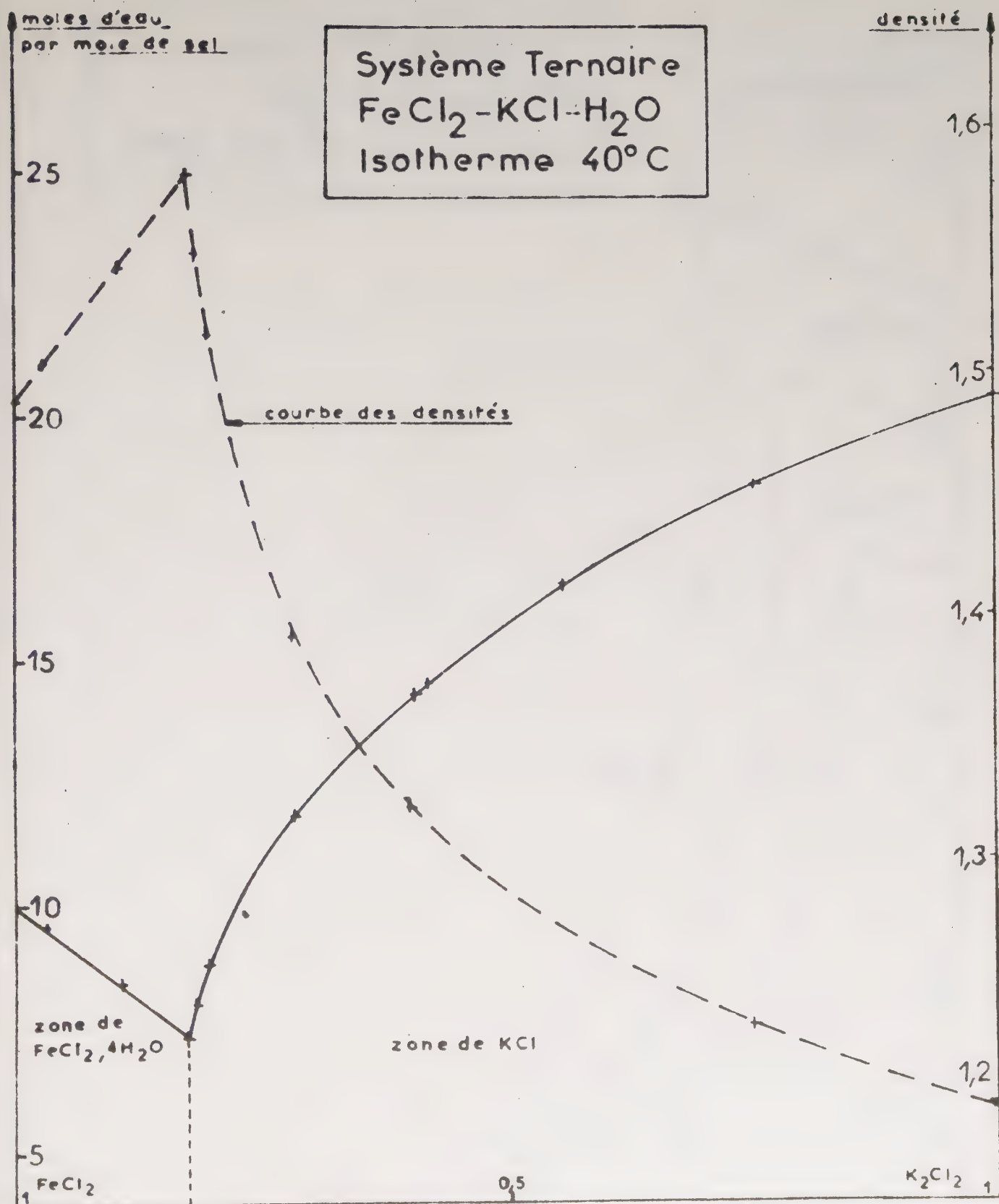
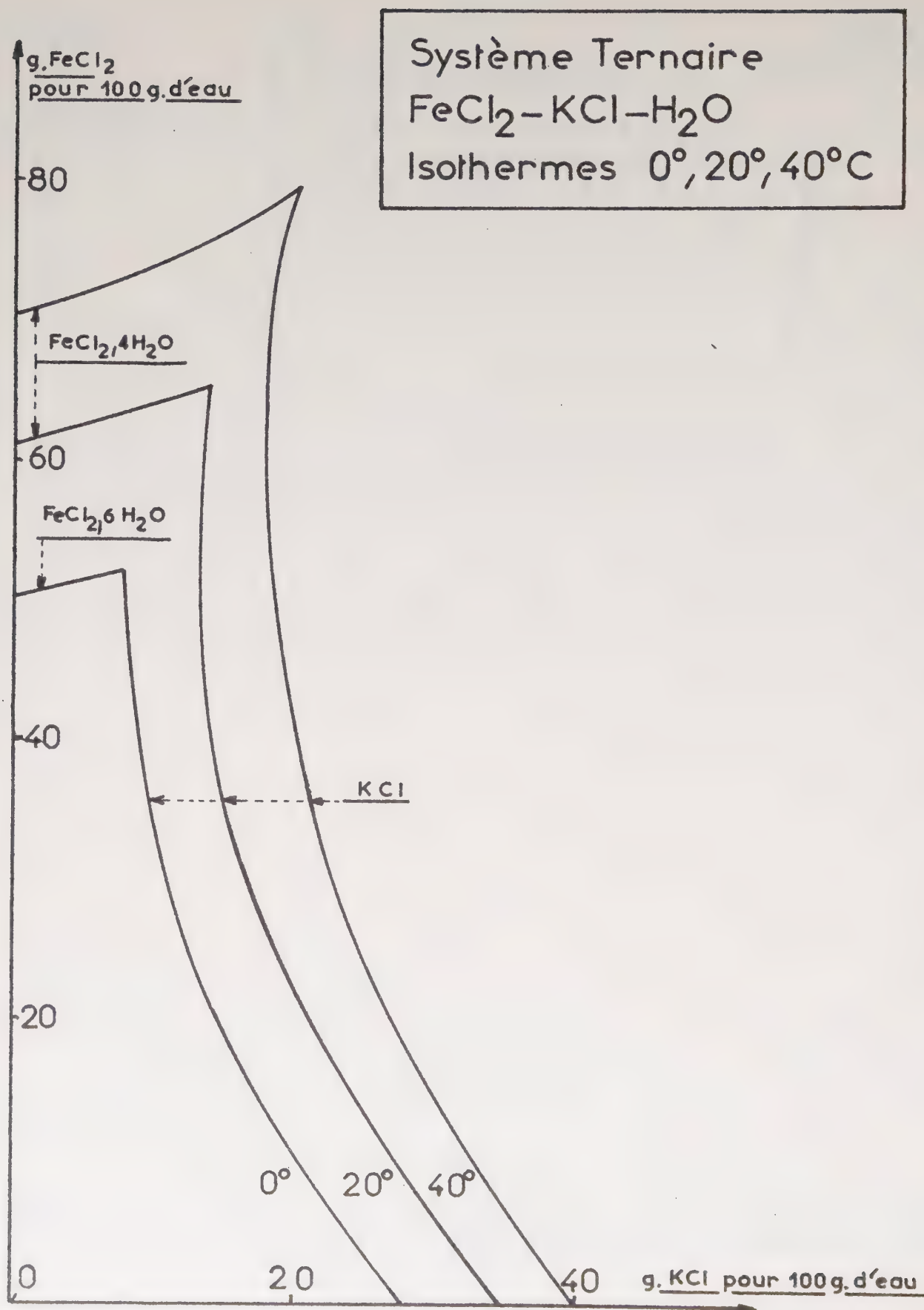


Figure 36



CHAPITRE 4

ISOTHERMES DE SOLUBILITE DU SYSTEME QUATERNAIRE

4-1 - GENERALITES SUR LA REPRESENTATION ADOPTEE.

Le système réciproque quaternaire que nous étudions est schématisé par la réaction de double décomposition :

$\text{FeSO}_4 + 2.\text{KCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ en milieu aqueux. Ce système comporte cinq constituants, dont quatre sont indépendants. D'après la règle des phases, à température et pression constantes, le nombre minimal de phases étant 1 (la solution non saturée) la variance maximale est de 3 ; la représentation d'un tel système nécessite donc un diagramme spatial. Le mode de représentation le plus commode et le plus couramment utilisé est le diagramme carré de JANECKE.

Les entités unitaires molaires et ioniques à considérer pour avoir une représentation symétrique sont celles qui interviennent dans la réaction. Comme nous l'avons indiqué à propos des ternaires, nous utiliserons donc les molécules réelles ou fictives suivantes : FeSO_4 , FeCl_2 , K_2SO_4 , K_2Cl_2 , les ions correspondants étant Fe^{2+} , K_2^{2+} , SO_4^{2-} et Cl_2^{2-} .

La concentration d'une solution saturée sera exprimée par la quantité d'eau correspondant à 1 mole de mélange salin sec.

Les trois variables définissant le système sont alors : la fraction ionique de l'un des cations, la fraction ionique de l'un des anions et le nombre de moles d'eau. Le système de référence de la représentation utilisée est un parallélépipède à base carrée. Chaque sommet du carré représente un sel pur, chaque côté un mélange de deux sels homoioniques. La longueur de chaque côté représente 1 mole de sel, tout point M du carré correspond à un mélange salin contenant, dans le cas de la figure 37, x ion-gramme K_2^{2+} , (1-x) ion-gramme Fe^{2+} , y ion-gramme SO_4^{2-} et (1-y) ion-gramme Cl_2^{2-} par mole de mélange salin. Le nombre de moles d'eau correspondant est porté sur la perpendiculaire en M au plan du carré.

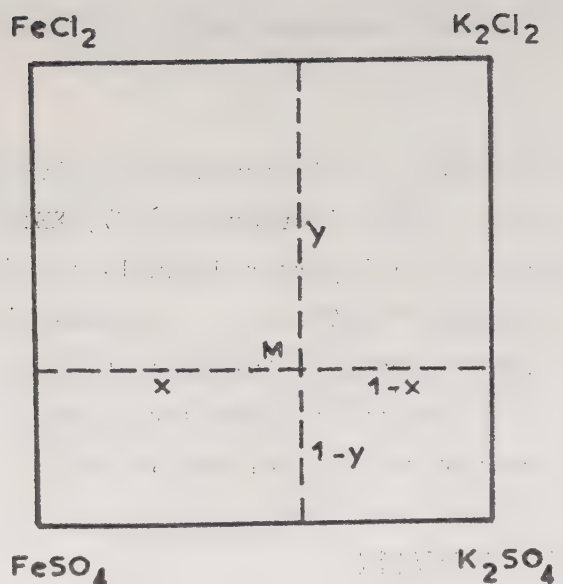


Fig. 37

Figure 37

L'ensemble des points figuratifs des solutions saturées en une même phase solide forme la nappe de saturation de cette phase. L'ensemble des nappes constitue la surface de solubilité du système. Les intersections de deux nappes correspondent à la saturation en deux phases solides. Les points communs à trois nappes constituent des invariants eutectiques ou péritectiques, où la solution est en équilibre avec trois phases solides. Les intersections de la surface de saturation avec les quatre plans verticaux construits sur les arêtes du carré ne sont autres que les courbes de saturation de chaque système ternaire dans la représentation de JANECKE. Les lignes de double saturation aboutissent aux points doubles des systèmes ternaires.

4-2 - RESULTATS.

Aucune publication ne fournit de renseignements sur ce système quaternaire à aucune température.

Nos résultats sont rapportés à 1 mole de sel dissous et à 100g de solution et sont rassemblés dans les Tableaux XXI et XXII (isotherme 0° C), XXIII et XXIV (isotherme 20° C) et XXV et XXVI (isotherme 40° C) à partir desquels ont été construits les diagrammes de solubilité des figures 38, 39 et 40. Sur ces diagrammes sont représentés en traits forts les lignes de double saturation et en traits plus fins les lignes d'égale teneur en eau. Le chiffre indiqué sur chacune de ces lignes correspond au nombre de moles d'eau par mole de mélange salin.

4-3 - REMARQUES CONCERNANT CES ISOTHERMES.

A 0° et 20° C, il n'apparaît pas dans le système quaternaire d'autres phases que celles qui existent dans les systèmes ternaires.

A 0° on note l'existence des cinq phases solides suivantes, classées par ordre d'importance des nappes sur le diagramme représentatif : K_2SO_4 ; $FeSO_4, 7 H_2O$; $FeSO_4, K_2SO_4, 6 H_2O$; KCl ; $FeCl_2, 6 H_2O$.

De même à 20°, les phases solides sont : K_2SO_4 ; $FeSO_4, 7 H_2O$; $FeSO_4, K_2SO_4, 6 H_2O$; KCl ; $FeCl_2, 4 H_2O$.

A 40°, on relève par contre l'existence de sept phases : K_2SO_4 ; $FeSO_4, K_2SO_4, 4 H_2O$; $FeSO_4, 7 H_2O$; KCl ; $FeSO_4, 4 H_2O$; $FeSO_4, KCl, 3 H_2O$; $FeCl_2, 4 H_2O$.

Six de ces phases existaient déjà dans les systèmes ternaires. La septième, qui contient tous les ions du système quaternaire est un sel double hydraté de formule $FeSO_4, KCl, 3 H_2O$. A notre connaissance ce sel double n'a jamais été signalé dans la littérature.

SYSTEME RECIPROQUE $\text{FeSO}_4\text{--KCl}$

ISOTHERME 0°C

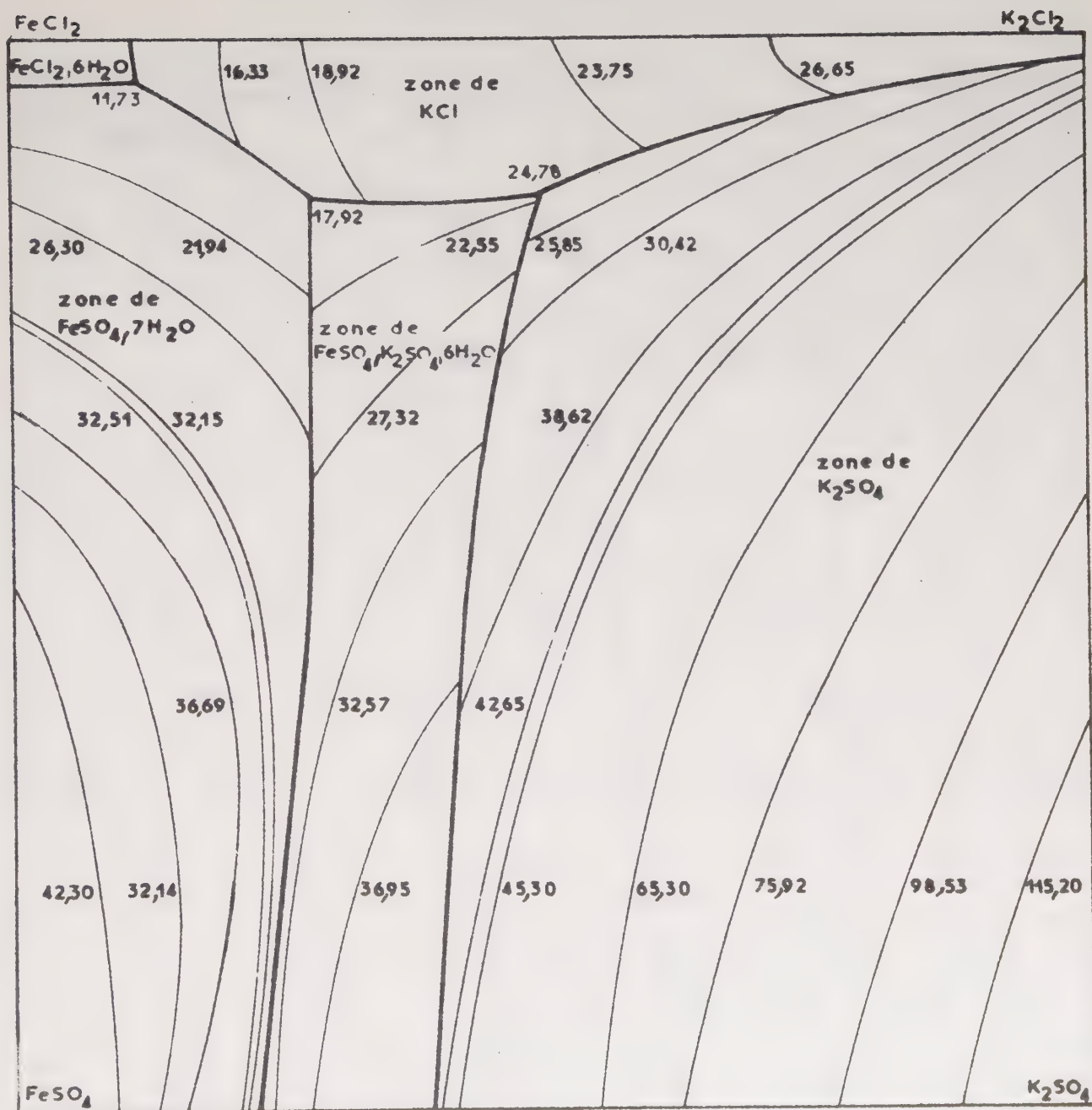


Figure 38

SYSTEME RECIPROQUE FeSO_4 -KCl

ISOTHERME 20°C

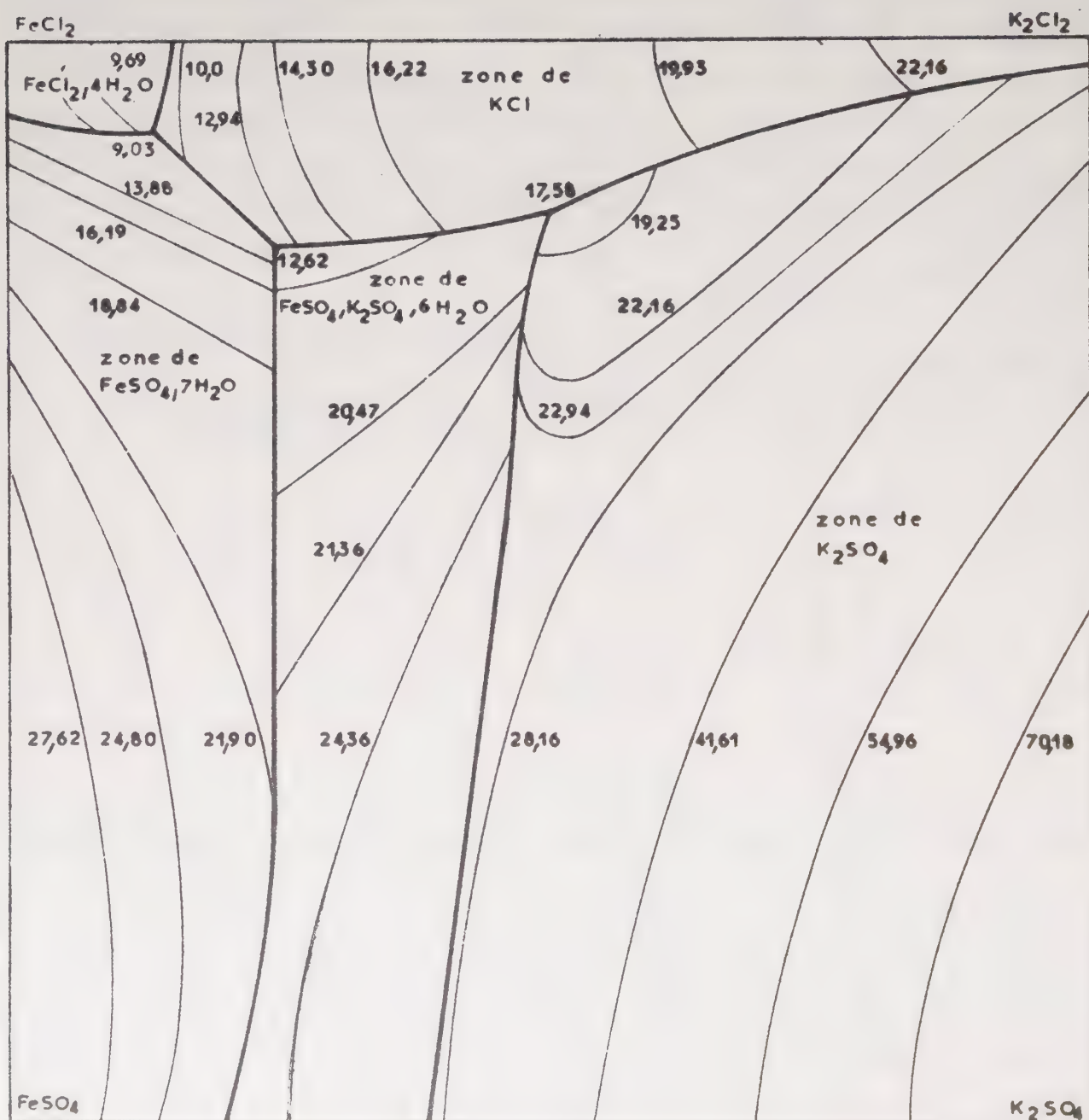


Figure 39

SYSTEME RECIPROQUE FeSO_4 - KCl

ISOTHERME 40°C

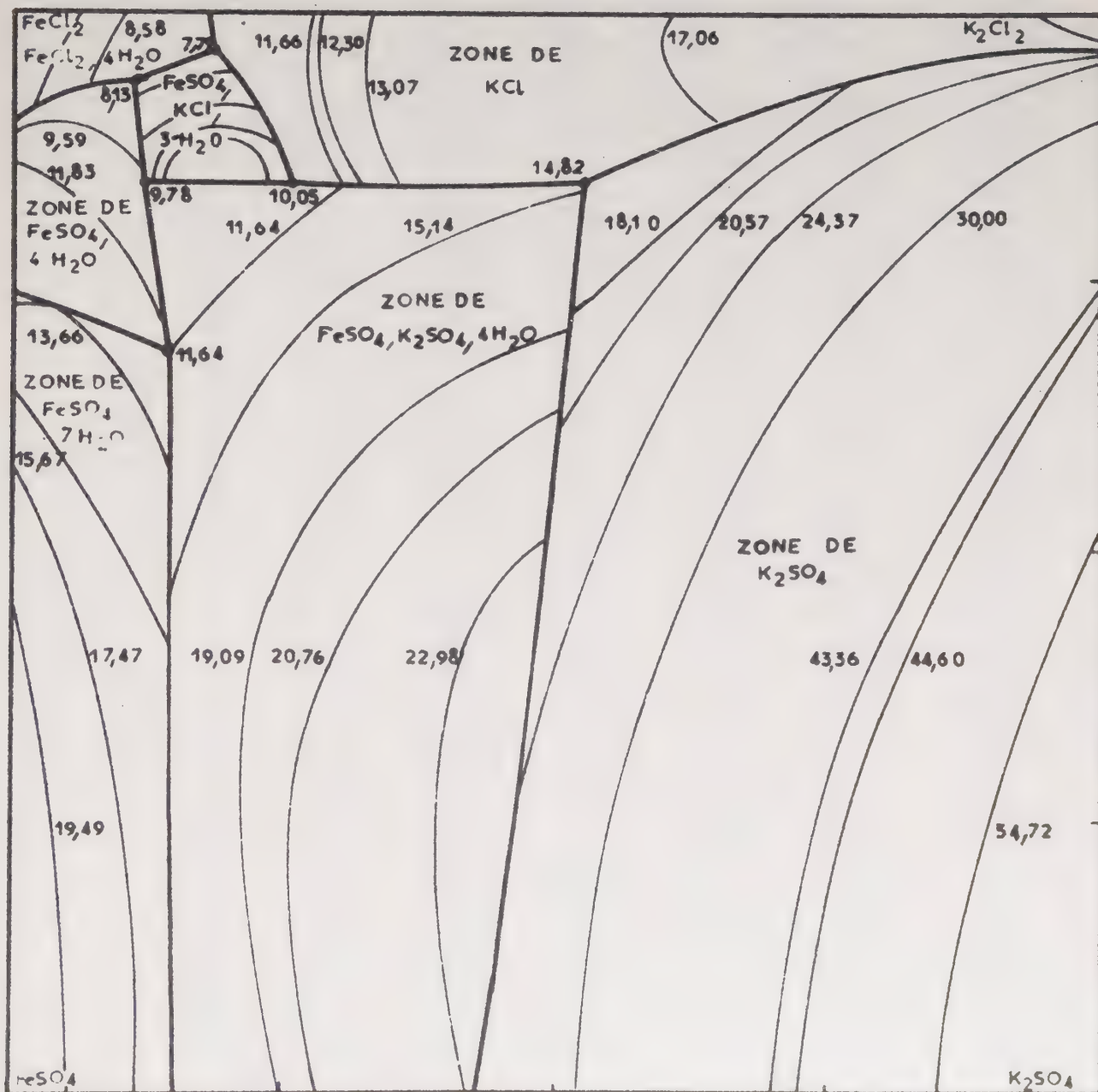


Figure 40

TABLEAU XXI

Système réciproque $\text{FeSO}_4 - \text{KCl}$ - Isotherme 0°C

N°	densité des solutions	pour 1 mole de sel					Phases solides
		i.g. Fe^{2+}	i.g. K_2^{2+}	i.g. SO_4^{2-}	i.g. Cl_2^{2-}	moles d'eau	
146	1,0649	0,1011	0,8989	0,9126	0,0874	115,20	KS
147	1,0767	0,1902	0,8098	0,8330	0,1670	98,53	KS
148	1,0939	0,2951	0,7049	0,7100	0,2900	75,92	KS
149	1,1063	0,3840	0,6160	0,6197	0,3803	65,30	KS
150	1,1367	0,4027	0,5973	0,3840	0,6160	45,30	KS
151	1,1710	0,5638	0,4362	0,7736	0,2264	42,65	KS
152	1,1538	0,4228	0,5772	0,3023	0,6977	38,62	KS
153	1,1767	0,3629	0,6371	0,1547	0,8453	30,42	KS
154	1,2001	0,3791	0,6209	0,1197	0,8803	25,85	KS
155	1,1734	0,1419	0,8581	0,0424	0,9576	27,78	KS + KCl
156	1,1804	0,1923	0,8077	0,0540	0,9460	27,12	KS + KCl
157	1,1934	0,2844	0,7156	0,0712	0,9288	25,82	KS + KCl
158	1,2203	0,4254	0,5746	0,1098	0,8902	23,53	KS + KCl
159	1,2432	0,5081	0,4919	0,1466	0,8534	21,78	KS + KCl + M6
160	1,2161	0,5337	0,4663	0,2183	0,7817	27,39	KS + M6
161	1,1910	0,5586	0,4414	0,3661	0,6339	32,08	KS + M6
162	1,1801	0,5830	0,4170	0,5226	0,4774	36,46	KS + M6
163	1,1832	0,6068	0,3932	0,8890	0,1110	41,72	KS + M6
164	1,1950	0,6732	0,3268	0,7514	0,2486	36,95	M6
165	1,1967	0,6256	0,3744	0,4399	0,5601	32,57	M6
166	1,2485	0,6338	0,3662	0,1992	0,8008	22,55	M6
167	1,2559	0,7224	0,2776	0,2593	0,7407	22,91	M6 + FS7
168	1,2294	0,7253	0,2747	0,4147	0,5853	27,32	M6 + FS7
169	1,2220	0,7356	0,2644	0,6082	0,3918	30,49	M6 + FS7
170	1,2293	0,7515	0,2485	0,7820	0,2180	31,93	M6 + FS7
171	1,2425	0,7650	0,2350	0,9366	0,0634	31,58	M6 + FS7
172	1,1841	0,9149	0,0851	0,8726	0,1274	42,30	FS7
173	1,1941	0,8462	0,1538	0,8334	0,1666	39,14	FS7
174	1,1989	0,8132	0,1868	0,5700	0,4300	36,69	FS7
175	1,1989	0,8812	0,1188	0,3479	0,6521	32,51	FS7
176	1,2257	0,7632	0,2368	0,7450	0,2550	32,15	FS7
177	1,2290	0,8107	0,1893	0,2581	0,7419	26,30	FS7
178	1,2642	0,8882	0,1118	0,1323	0,8677	21,94	FS7
179	1,4121	0,9321	0,0679	0,0404	0,9596	12,58	FS7 + FC6
180	1,3948	0,9674	0,0326	0,0212	0,9788	13,25	FC6

N°	densité des solutions	pour 1 mole de sel					Phases solides
		i.g.Fe ²⁺	i.g.K ₂ ²⁺	i.g.SO ₄ ²⁻	i.g.Cl ₂ ²⁻	moles d'eau	
181	1,4307	0,8827	0,1173	0,0419	0,9581	11,73	FS7 + FC6 + KCl
182	1,3874	0,8615	0,1385	0,0548	0,9452	13,33	FS7 + KCl
183	1,3496	0,8268	0,1732	0,0756	0,9244	15,05	FS7 + KCl
184	1,3217	0,7811	0,2189	0,1065	0,8935	16,48	FS7 + KCl
185	1,3022	0,7241	0,2759	0,1491	0,8509	17,92	FS7 + KCl + M6
186	1,2851	0,6778	0,3222	0,1486	0,8514	18,76	KCl + M6
187	1,2584	0,5830	0,4170	0,1505	0,8495	20,54	KCl + M6
188	1,3230	0,8008	0,1992	0,0608	0,9392	16,33	KCl
189	1,2831	0,7063	0,2937	0,0854	0,9146	18,92	KCl
190	1,2165	0,4720	0,5280	0,0477	0,9523	23,75	KCl
191	1,1786	0,2813	0,7187	0,0273	0,9727	26,65	KCl

TABLEAU XXII

Système réciproque FeSO_4 - KCl - Isotherme 0°C

N°	pour 100g de solution					Phases solides
	i.g. Fe^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. K_2^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. SO_4^{2-} $\times 10^{-3}$	i.g. Cl_2^{2-} $\times 10^{-3}$	grammes d'eau	
146	4,50	40,03	40,64	3,89	92,44	KS
147	9,80	41,71	42,91	8,60	91,46	KS
148	19,31	46,12	46,45	18,98	89,51	KS
149	28,81	46,22	45,50	28,53	88,29	KS
150	41,68	61,84	39,75	63,77	84,50	KS
151	60,98	47,18	83,68	24,48	83,13	KS
152	50,14	68,45	35,86	82,74	82,54	KS
153	52,35	91,91	22,31	121,95	79,10	KS
154	62,20	101,86	19,63	144,43	76,43	KS
155	21,91	132,52	6,55	147,87	77,30	KS + KCl
156	30,30	127,22	8,51	149,01	76,98	KS + KCl
157	46,63	117,34	11,67	152,30	76,30	KS + KCl
158	75,09	101,44	19,39	157,14	74,87	KS + KCl
159	95,18	92,15	27,47	159,86	73,50	KS + KCl + M6
160	83,91	73,32	24,33	122,90	77,57	KS + M6
161	77,17	60,97	50,57	87,57	79,85	KS + M6
162	72,31	51,73	64,82	59,22	81,49	KS + M6
163	66,71	43,23	97,73	12,20	82,64	KS + M6
164	82,23	39,91	91,77	30,37	81,32	M6
165	85,33	51,06	60,00	76,39	80,06	M6
166	116,02	67,03	36,46	146,60	74,38	M6
167	130,81	50,26	46,96	134,11	74,74	M6 + FS7
168	114,10	43,20	65,23	92,07	77,45	M6 + FS7
169	105,48	37,90	87,21	56,17	78,78	M6 + FS7
170	103,31	34,16	107,49	29,98	79,11	M6 + FS7

N°	pour 100g de solution					Phases solides
	i.g. Fe^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. K^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. SO_4^{2-} $\times 10^{-3}$	i.g. Cl^{2-} $\times 10^{-3}$	grammes d'eau	
171	105,57	32,43	129,25	8,75	78,53	M6 + FS7
172	100,21	9,32	95,58	13,95	83,50	FS7
173	98,80	17,96	97,31	19,45	82,35	FS7
174	100,85	23,16	70,69	53,32	81,98	FS7
175	121,70	16,40	48,04	90,06	80,92	FS7
176	104,53	32,42	102,03	34,92	79,35	FS7
177	132,62	30,96	42,22	121,36	77,51	FS7
178	168,23	21,19	25,06	164,36	74,88	FS7
179	261,88	19,06	11,35	269,59	63,68	FS7 + FC6
180	263,75	8,89	5,79	266,85	65,10	FC6
181	258,25	34,30	12,25	280,30	61,84	FS7 + FC6 + KC1
182	231,98	37,30	14,76	254,52	64,66	FS7 + KC1
183	204,82	42,92	18,74	228,00	67,17	FS7 + KC1
184	181,13	50,75	24,69	207,18	68,85	FS7 + KC1
185	157,55	60,02	32,44	185,13	70,26	FS7 + KC1 + M6
186	142,48	67,71	31,24	178,95	71,06	KC1 + M6
187	114,30	81,76	29,51	166,55	72,58	KC1 + M6
188	187,50	46,64	14,24	219,91	68,92	KC1
189	148,24	61,64	17,92	191,96	71,57	KC1
190	83,14	93,02	8,40	167,76	75,38	KC1
191	45,10	115,21	4,37	155,94	77,00	KC1

TABLEAU XXIII

Système réciproque $\text{FeSO}_4 - \text{KCl}$ - Isotherme 20°C

N°	densité des solutions	pour 1 mole de sel dissous					Phases solides
		i.g. Fe^{2+}	i.g. K_2^{2+}	i.g. SO_4^{2-}	i.g. Cl_2^{2-}	moles d'eau	
192	1,1033	0,1542	0,8458	0,8595	0,1405	70,18	KS
193	1,1224	0,2470	0,7530	0,7244	0,2756	54,96	KS
194	1,1543	0,3589	0,6411	0,6316	0,3684	41,61	KS
195	1,2151	0,4881	0,5119	0,5000	0,5000	28,16	KS
196	1,2425	0,5049	0,4951	0,3710	0,6290	22,94	KS
197	1,2435	0,4972	0,5028	0,3124	0,6876	22,16	KS
198	1,2662	0,4953	0,5047	0,2036	0,7964	19,25	KS
199	1,2040	0,1576	0,8424	0,0554	0,9446	22,16	KS + KCl
200	1,2720	0,4680	0,5320	0,1492	0,8508	18,17	KS + KCl
201	1,2859	0,4970	0,5030	0,1584	0,8416	17,58	KS + KCl + M6
202	1,2769	0,5032	0,4968	0,1771	0,8229	18,57	KS + M6
203	1,2671	0,5148	0,4852	0,2305	0,7695	20,52	KS + M6
204	1,2385	0,5448	0,4552	0,5099	0,4901	25,84	KS + M6
205	1,2970	0,7087	0,2913	0,7922	0,2078	24,36	M6
206	1,2846	0,7151	0,2849	0,5937	0,4064	22,79	M6
207	1,2615	0,5717	0,4283	0,3393	0,6607	21,76	M6
208	1,2798	0,6564	0,3436	0,3521	0,6478	20,47	M6
209	1,3182	0,7627	0,2373	0,8146	0,1854	21,94	M6 + FS7
210	1,3027	0,7518	0,2482	0,5686	0,4314	20,43	M6 + FS7
211	1,3704	0,7533	0,2467	0,1980	0,8020	14,20	M6 + FS7
212	1,4068	0,7534	0,2466	0,1883	0,8117	12,62	M6 + FS7 + KCl
213	1,2674	0,9053	0,0947	0,8686	0,1314	27,42	FS7
214	1,2538	0,9354	0,0646	0,3948	0,6052	24,80	FS7
215	1,3094	0,7594	0,2406	0,7273	0,2727	21,90	FS7
216	1,3035	0,9134	0,0866	0,2125	0,6875	18,84	FS7

N°	densité des solutions	pour 1 mole de sel dissous					Phases solides
		i.g.Fe ²⁺	i.g.K ₂ ²⁺	i.g.SO ₄ ²⁻	i.g.Cl ₂ ²⁻	moles d'eau	
217	1,3399	0,9423	0,0577	0,1461	0,8539	16,19	FS7
218	1,3742	0,7805	0,2195	0,1968	0,8032	13,88	FS7
219	1,4711	0,9238	0,0762	0,0893	0,9107	10,72	FS7
220	1,4807	0,9339	0,0661	0,0843	0,9157	10,53	FS7 + FC4
221	1,4847	0,9245	0,0755	0,0856	0,9144	10,47	FS7 + FC4
222	1,4860	0,9453	0,0547	0,0587	0,9413	10,20	FC4
223	1,4974	0,9111	0,0889	0,0516	0,9484	9,69	FC4
224	1,5333	0,8519	0,1481	0,0474	0,9526	77	FC4 + KC1
225	1,5286	0,8637	0,1363	0,0844	0,9156	9,03	KC4 + KC1 + FS7
226	1,4912	0,8249	0,1751	0,1197	0,8803	9,81	FS7 + KC1
227	1,4460	0,8026	0,1974	0,1410	0,8590	11,08	FS7 + KC1
228	1,3799	0,7327	0,2673	0,1874	0,8126	13,23	M6 + KC1
229	1,3021	0,6031	0,3969	0,1819	0,8181	15,92	M6 + KC1
230	1,4829	0,8377	0,1623	0,0616	0,9384	10,00	KC1
231	1,4703	0,8344	0,1656	0,0626	0,9374	10,28	KC1
232	1,3912	0,7610	0,2390	0,1459	0,8541	12,94	KC1
233	1,3551	0,7020	0,2980	0,1598	0,8402	14,30	KC1
234	1,3561	0,6990	0,3010	0,1675	0,8325	14,28	KC1
235	1,3061	0,6612	0,3388	0,0618	0,9382	16,22	KC1
236	1,2408	0,3821	0,6119	0,0726	0,9274	19,93	KC1

TABLEAU XXIV

Système réciproque FeSO_4 - KCl - Isotherme 20°C

N°	pour 100g de solution					Phases solides
	i.g. Fe^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. K_2^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. SO_4^{2-} $\times 10^{-3}$	i.g. Cl_2^{2-} $\times 10^{-3}$	grammes d'eau	
192	10,77	59,06	60,02	9,81	88,32	KS
193	21,44	65,34	62,86	23,92	85,96	KS
194	39,59	70,69	69,65	40,63	82,69	KS
195	74,15	77,77	75,96	75,96	77,09	KS
196	90,07	88,30	66,19	112,18	73,74	KS
197	91,10	92,15	57,25	126,00	73,25	KS
198	101,09	102,98	41,54	162,53	70,79	KS
199	28,86	154,21	10,14	172,93	73,09	KS + KCl
200	99,61	113,20	31,76	181,05	69,69	KS + KCl
201	108,33	109,65	34,53	183,45	69,05	KS + KCl + M6
202	105,49	104,16	37,12	172,53	70,16	KS + M6
203	100,31	94,55	44,91	149,95	72,06	KS + M6
204	88,49	73,96	82,84	79,61	75,67	KS + M6
205	119,66	49,19	133,77	35,08	74,13	M6
206	127,98	50,99	106,26	72,71	73,50	M6
207	106,46	79,75	63,18	123,03	73,02	M6
208	128,18	67,10	68,76	126,52	72,02	M6
209	139,20	43,32	148,69	33,83	72,15	M6 + FS7
210	146,03	48,22	110,47	83,78	71,52	M6 + FS7
211	191,58	62,73	50,35	203,96	65,09	M6 + FS7
212	206,55	67,60	51,62	222,53	62,44	M6 + FS7 + KCl
213	140,40	14,69	134,70	20,39	76,62	FS7
214	159,90	11,05	67,48	103,47	76,38	FS7
215	139,30	44,14	133,42	50,02	72,40	FS7
216	192,91	18,30	44,88	166,33	71,69	FS7

N°	pour 100g de solution					Phases solides
	i.g. Fe^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. K_2^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. SO_4^{2-} $\times 10^{-3}$	i.g. Cl_2^{2-} $\times 10^{-3}$	grammes d'eau	
217	222,54	13,62	34,51	201,65	68,89	FS7
218	201,83	56,75	50,89	207,69	64,67	FS7
219	285,17	23,54	27,57	281,14	59,65	FS7
220	291,75	20,67	26,34	286,08	59,27	FS7 + FC4
221	289,62	23,64	26,82	286,46	59,09	FS7 + FC4
222	301,69	17,45	18,73	300,41	58,69	FC4
223	298,96	29,18	16,93	311,21	57,33	FC4
224	294,48	51,19	16,40	329,27	54,63	FC4 + KC1
225	293,08	46,25	28,65	310,68	55,23	FC4 + KC1 + FS7
226	266,78	56,40	38,55	283,63	56,93	FS7 + KC1
227	240,08	59,04	42,19	256,93	59,70	FS7 + KC1
228	195,08	71,16	47,85	218,39	63,46	M6 + KC1
229	141,20	92,93	42,60	191,53	67,17	M6 + KC1
230	268,36	52,01	19,72	306,66	57,73	KC1
231	263,03	52,22	19,73	295,51	58,38	KC1
232	206,28	64,78	39,56	231,50	63,20	KC1
233	177,63	75,42	40,43	212,62	65,22	KC1
234	176,96	76,22	42,40	210,78	65,14	KC1
235	154,40	79,11	14,43	219,08	68,27	KC1
236	76,20	123,20	14,48	184,92	71,61	KC1

TABLEAU XXV

Système réciproque $\text{FeSO}_4 - \text{KCl}$ - Isotherme 40°C

N°	densité des solutions	pour 1 mole de sel dissous					Phases solides
		i.g. Fe^{2+}	i.g. K_2^{2+}	i.g. SO_4^{2-}	i.g. Cl_2^{2-}	moles d'eau	
237	1,1197	0,0946	0,9054	0,8960	0,1040	59,39	KS
238	1,1210	0,1011	0,8989	0,7297	0,2703	54,72	KS
239	1,1498	0,2367	0,7633	0,7511	0,2489	44,60	KS
240	1,1338	0,1315	0,8685	0,4453	0,5547	43,36	KS
241	1,1704	0,1890	0,8110	0,2259	0,7741	30,00	KS
242	1,2127	0,3676	0,6624	0,2481	0,7519	24,37	KS
243	1,2352	0,3410	0,6590	0,1746	0,8254	20,97	KS
244	1,2253	0,1238	0,8762	0,0440	0,9560	19,47	KS
245	1,2578	0,4465	0,5435	0,3056	0,6944	20,57	KS
246	1,2761	0,4413	0,5590	0,2367	0,7633	18,10	KS
247	1,2290	0,1439	0,8561	0,0492	0,9508	18,95	KS + KCl
248	1,2484	0,2382	0,7618	0,0648	0,9352	18,06	KS + KCl
249	1,2701	0,3215	0,6785	0,0944	0,9056	17,17	KS + KCl
250	1,3211	0,4776	0,5224	0,1174	0,8426	14,82	KS + KCl + M4
251	1,2561	0,5079	0,4921	0,5465	0,4535	23,63	KS + M4
252	1,2623	0,5322	0,4678	0,7036	0,2964	24,72	KS + M4
253	1,2862	0,5573	0,4427	0,9052	0,0948	23,66	KS + M4
254	1,2766	0,5558	0,4442	0,8280	0,1720	24,27	M4
255	1,2861	0,5959	0,4041	0,8393	0,1607	24,39	M4
256	1,2756	0,5961	0,4039	0,6297	0,3703	22,98	M4
257	1,2766	0,5114	0,4886	0,3005	0,6995	19,26	M4
258	1,3394	0,7839	0,2161	0,6230	0,3770	19,09	M4
259	1,3536	0,7181	0,2819	0,2723	0,7277	15,14	M4
260	1,4496	0,8514	0,1486	0,3199	0,6801	11,78	M4
261	1,4634	0,7547	0,2453	0,1582	0,8418	10,45	M4
262	1,4178	0,8622	0,1378	0,8995	0,1005	16,63	M4 + FS7
263	1,4069	0,8591	0,1409	0,8146	0,1854	16,59	M4 + FS7
264	1,3988	0,8573	0,1427	0,5811	0,4189	15,67	M4 + FS7
265	1,4583	0,8570	0,1430	0,3155	0,6845	11,64	M4 + FS7 + FS4
266	1,4206	0,8558	0,1442	0,9167	0,0833	16,43	FS7
267	1,3730	0,9504	0,0496	0,9221	0,0779	19,44	FS7
268	1,3714	0,9042	0,0958	0,6804	0,3196	17,47	FS7
269	1,4077	0,9601	0,0399	0,2732	0,7268	13,66	FS7 + FS4
270	1,4618	0,9330	0,0670	0,1748	0,8258	11,23	FS4

N°	densité des solutions	pour 1 mole de sel dissous					Phases solides
		i.g. Fe^{2+}	i.g. K_2^{2+}	i.g. SO_4^{2-}	i.g. Cl_2^{2-}	moles d'eau	
271	1,5319	0,9710	0,0290	0,0992	0,9008	9,59	FS4
272	1,5438	0,9789	0,0211	0,0853	0,9147	9,16	FS4 + FC4
273	1,5608	0,9294	0,0706	0,0706	0,9294	8,58	FS4 + FC4
274	1,5228	0,9502	0,0498	0,0232	0,9768	9,17	FC4
275	1,5659	0,8914	0,1086	0,0650	0,8350	8,13	FS4 + FC4 + D
276	1,5095	0,8832	0,1168	0,1567	0,8433	9,78	FS4 + D + M4
277	non mesurée	0,8470	0,1530	0,1582	0,8418	10,83	D + M4
278	1,4676	0,8667	0,1333	0,1383	0,8617	10,64	D
279	1,4522	0,7885	0,2115	0,1203	0,8797	10,60	D
280	1,4691	0,8336	0,1664	0,1177	0,8823	10,46	D
281	1,4743	0,7739	0,2261	0,1114	0,8886	9,99	D
282	1,4991	0,7830	0,2170	0,0847	0,9153	9,32	D
283	1,5866	0,8500	0,1500	0,0475	0,9525	7,60	D + FC4
284	1,5742	0,8166	0,1834	0,0355	0,9645	7,75	D + KC1 + FC4
285	1,5492	0,8046	0,1954	0,0431	0,9569	8,16	D + KC1
286	1,4886	0,7738	0,2262	0,0875	0,9125	9,50	D + KC1
287	1,4749	0,7441	0,2559	0,1543	0,8457	10,05	D + KC1 + M4
288	1,4666	0,7371	0,2629	0,1551	0,8449	10,23	M4 + KC1
289	1,4097	0,6810	0,3190	0,1571	0,8429	11,91	M4 + KC1
290	1,3657	0,6072	0,3928	0,1554	0,8446	13,21	M4 + KC1
291	1,3317	0,4994	0,5006	0,1621	0,8379	14,37	M4 + KC1
292	1,3950	0,6669	0,3331	0,1525	0,8475	12,10	KC1
293	1,3675	0,6788	0,3212	0,0373	0,9627	13,07	KC1
294	1,3662	0,6126	0,3874	0,1518	0,8482	13,20	KC1
295	1,2751	0,4040	0,5960	0,0326	0,9674	17,06	KC1
296	1,2073	0,0308	0,9692	0,0174	0,9826	20,39	KC1

TABLEAU XXVI

Système réciproque $\text{FeSO}_4 - \text{KCl}$ - Isotherme 40°C

N°	pour 100g de solution					Phases solides
	i.g. Fe^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. K^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. SO_4^{2-} $\times 10^{-3}$	i.g. Cl_2^{2-} $\times 10^{-3}$	grammes d'eau	
237	7,63	73,04	72,28	8,39	86,32	KS
238	8,79	78,08	63,39	23,48	85,65	KS
239	24,49	78,99	77,72	25,76	83,16	KS
240	14,01	92,50	47,43	59,08	83,24	KS
241	27,35	117,35	32,69	112,01	72,21	KS
242	57,52	112,83	42,26	128,09	74,82	KS
243	65,11	125,84	33,35	157,60	72,15	KS
244	24,85	175,79	8,82	191,82	70,41	KS
245	88,25	105,08	59,07	134,26	71,66	KS
246	93,61	118,54	50,22	161,93	69,19	KS
247	29,46	175,19	10,07	194,57	69,89	KS + KCl
248	50,60	161,32	13,76	198,66	69,11	KS + KCl
249	70,87	149,56	20,80	199,63	68,19	KS + KCl
250	116,61	127,57	38,42	205,76	65,23	KS + KCl + M4
251	87,97	85,24	94,66	78,54	73,76	KS + M4
252	88,64	77,91	117,18	49,37	74,20	KS + M4
253	95,15	75,58	154,54	16,19	72,78	KS + M4
254	93,44	74,67	139,20	28,91	73,52	M4
255	99,92	67,74	140,72	26,94	73,69	M4
256	105,37	71,39	111,31	65,45	73,20	M4
257	103,89	99,26	61,04	142,11	70,50	M4
258	159,59	43,98	126,82	76,75	70,02	M4
259	174,02	68,32	66,00	176,34	66,09	M4
260	242,97	42,41	91,30	194,08	60,58	M4
261	232,55	75,57	48,74	259,38	58,03	M4
262	190,67	30,48	198,92	22,23	66,28	M4 + FS7
263	191,16	31,36	181,26	41,26	66,53	M4 + FS7
264	200,83	33,42	136,13	98,12	66,13	M4 + FS7
265	246,48	41,12	90,73	196,87	60,34	M4 + FS7 + FS4
266	190,51	32,10	204,07	18,54	65,93	FS7
267	189,60	9,88	183,94	15,54	69,86	FS7
268	196,21	20,79	147,64	69,36	68,31	FS7
269	252,18	10,48	71,76	190,90	64,67	FS7 + FS4
270	278,47	20,01	51,99	246,49	60,41	FS4

N°	pour 100g de solution					Phases solides
	i.g. Fe^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. K^{2+} $\times 10^{-3}$	i.g. SO_4^{2-} $\times 10^{-3}$	i.g. Cl_2^{2-} $\times 10^{-3}$	grammes d'eau	
271	320,69	9,58	32,78	297,49	57,10	FS4
272	332,42	7,16	28,96	310,62	56,07	FS4 + FC4
273	326,39	24,80	24,80	326,39	54,30	FS4 + FC4
274	323,44	16,96	7,89	332,51	56,27	FC4
275	321,34	39,14	23,42	337,06	52,84	FS4 + FC4 + D
276	285,37	37,72	50,63	272,46	56,93	FS4 + D + M4
277	257,21	46,48	48,03	255,66	59,26	D + M4
278	266,77	41,04	42,58	265,23	58,99	D
279	242,23	64,97	36,96	270,34	58,68	D
280	258,97	51,69	36,57	274,09	58,55	D
281	245,92	71,85	35,38	282,39	57,22	D
282	259,54	71,93	28,06	303,41	55,67	D
283	316,81	55,93	17,71	355,03	51,06	D + FC4
284	300,85	67,59	13,10	355,34	51,46	D + KC1 + FC4
285	288,15	70,00	15,45	342,70	52,65	D + KC1
286	253,59	74,12	28,67	299,04	56,08	D + KC1
287	234,48	80,62	48,61	266,49	57,03	D + KC1 + M4
288	229,78	81,95	48,34	263,39	57,44	M4 + KC1
289	193,24	90,53	44,57	239,20	60,88	M4 + KC1
290	160,81	104,05	41,16	223,70	63,06	M4 + KC1
291	124,84	124,57	40,42	208,99	64,59	M4 + KC1
292	187,32	93,55	42,82	238,05	61,23	KC1
293	183,27	86,73	10,07	259,93	63,58	KC1
294	162,40	102,70	40,25	224,85	63,09	KC1
295	90,12	132,94	7,28	215,78	68,57	KC1
296	5,97	187,70	3,37	190,30	71,17	KC1

L'influence des variations de la température entre 0° et 40° sur les solubilités relatives des phases solides du système peut être reliée à l'aire des projections des surfaces de saturation respectives et est la suivante :

- le domaine de K_2SO_4 augmente légèrement, aux dépens surtout du sulfate mixte quand la température décroît.
- le domaine du sulfate mixte de fer et potassium diminue fortement quand la température décroît.
- le domaine du sulfate ferreux diminue quand la température augmente, la diminution étant importante entre 20 et 40°.
- le domaine du chlorure de potassium reste sensiblement constant.
- le domaine du chlorure ferreux change de forme entre 40° et 20° en gardant une aire à peu près égale, et diminue fortement entre 20° et 0°.

4-4 - LE SEL DOUBLE $FeSO_4$, KCl , $3 H_2O$

La formule de ce nouveau sel double a été établie par la convergence des droites de conjugaison obtenues par la méthode des restes (figure 41).

Si ce sel était jusqu'ici inconnu, ses homologues par contre ont été signalés : $Mg SO_4$, KCl , $3 H_2O$ et $MnSO_4$, KCl , $3 H_2O$ en particulier.

Ce sel double hydraté est à cristallisation non congruente. Son point figuratif se situe en effet à l'intersection de la diagonale du carré joignant les sommets $FeSO_4$ et K_2Cl_2 et de la droite reliant le sommet $FeCl_2$ au point figuratif du sulfate mixte situé au milieu du côté du carré $FeSO_4$ - K_2SO_4 . Ce point figuratif est donc à l'extérieur et très éloigné du domaine de cristallisation du sel double.

On peut schématiser ainsi la formation de ce sel :



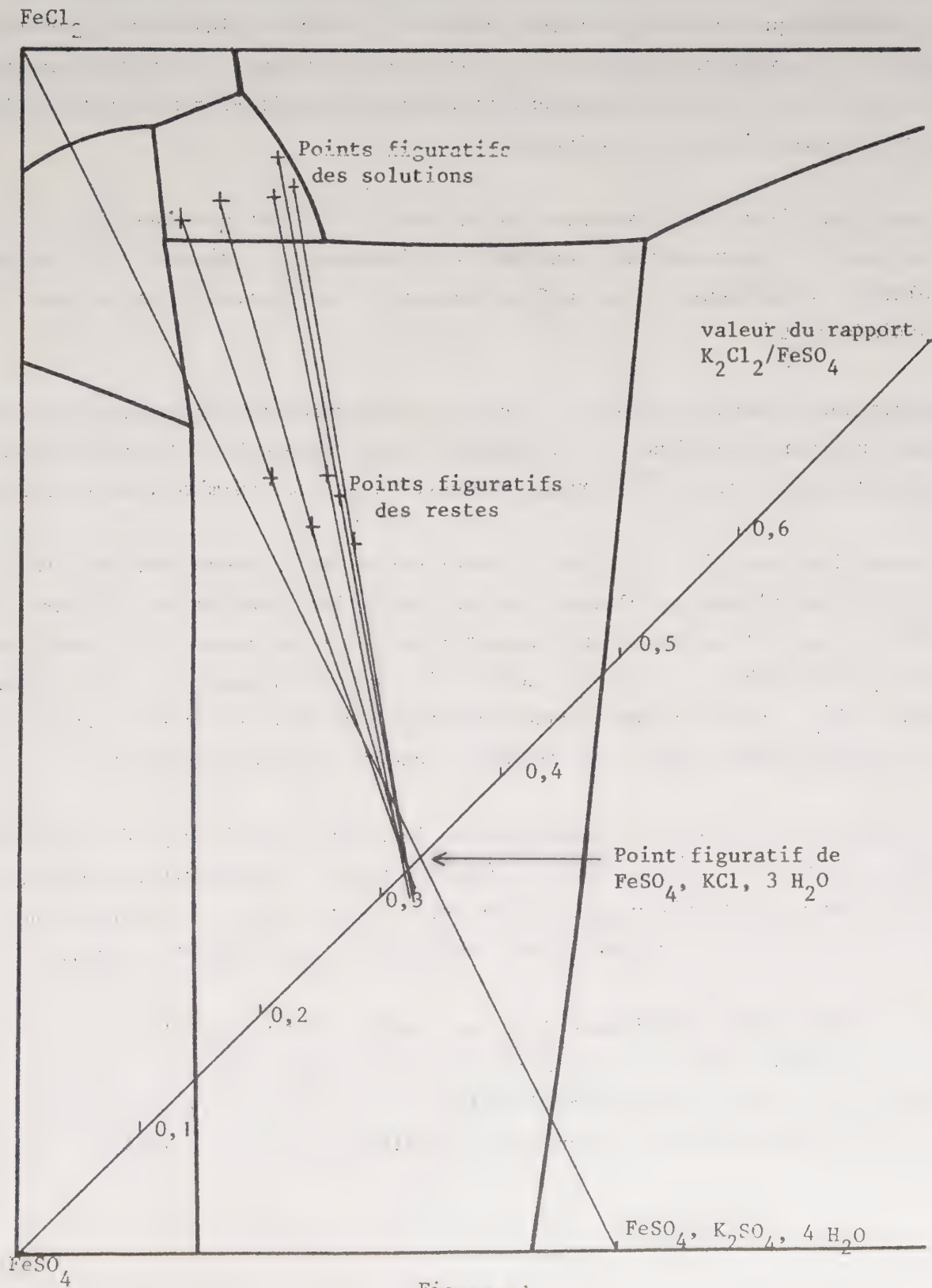


Figure 1

Les cristaux que nous avons pu obtenir de cette façon se présentent sous forme d'une poudre jaunâtre qui au cours du temps prend une coloration plus foncée provenant certainement de l'oxydation partielle des ions ferreux présents. Traités par une quantité limitée d'eau, ils se décomposent en libérant un sulfate mixte hydraté et du chlorure ferreux qui passe en solution.

Cela rend très difficile l'isolement du sel pur. Il n'est pas possible de le laver à l'eau pour le débarrasser de l'eau-mère qui imprègne les cristaux. Un lavage avec une solution equimoléculaire de sulfate ferreux et de chlorure de potassium n'est pas plus satisfaisant.

Le produit obtenu dans les flacons, lors de la détermination du diagramme de solubilité est en poudre très fine. Son essorage laisse encore 20 % d'eau mère dans le produit final, par suite de la grande viscosité de cette eau-mère très concentrée.

Nous avons alors essayé de le faire cristalliser selon un autre mode opératoire. On préparait un mélange de chlorure ferreux, de sulfate ferreux, de chlorure de potassium et d'eau tel que son point figuratif se trouve au dessus de la nappe de saturation du sel double. L'eau en excès était évaporée doucement, en maintenant la solution à 40°. Les cristaux formés étaient un peu plus gros mais la pureté du produit finalement obtenu n'était pas meilleure que dans le cas précédent.

Nous avons essayé de laver à l'alcool absolu le produit ainsi préparé pour éliminer le chlorure ferreux. En fait nous n'avons pu obtenir sa disparition complète et par contre, on solubilisait un peu de chlorure de potassium. La proportion du sulfate ferreux en excès augmentait sans amélioration de la pureté globale.

Devant les difficultés d'isolement de ce sel double hydraté à l'état pur, nous sommes obligés de nous contenter des résultats de la méthode des restes pour déterminer sa composition et par conséquent sa formule. La convergence très satisfaisante des droites de conjugaison autorise cependant à affirmer que cette formule ne saurait

être entachée d'une erreur importante, d'autant qu'elle est identique à celles des chlorosulfates magnésien ou manganoux homologues.



CONCLUSIONS GENERALES

Le système quaternaire $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ n'avait jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude. Les systèmes binaires (un sel dans l'eau) avaient été l'objet de nombreuses publications ainsi que le système ternaire $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Aucune isotherme des trois autres systèmes ternaires, nécessaires pour l'établissement des diagrammes du système quaternaire, n'avait été déterminée jusqu'à présent.

Notre étude des équilibres de solubilité dans ce système avait pour but de donner un ensemble cohérent de données précises couvrant une gamme de températures suffisamment large pour que tout problème de conversion relatif au couple de sels réciproques:



puisse être résolu avec exactitude.

Ainsi avons nous déterminé les isothermes 0° , 20° et 40°C de ces systèmes. La température de 40°C constituait une limite pour notre expérimentation car au delà, il est difficile de maîtriser l'oxydation qui perturbe les équilibres de saturation. Les résultats obtenus à 20° et 0°C nous ont par ailleurs montré qu'aucun avantage particulier ne pouvait être escompté de diagrammes effectués à des températures inférieures.

L'établissement d'un diagramme quaternaire complet implique l'obtention rigoureuse des équilibres aux températures considérées et la détermination d'un grand nombre de points pour chaque isotherme ; chaque point comportant la détermination des solubilités, de la nature des phases solides et de la densité des solutions saturées, cela se traduit par l'exécution d'une quantité importante d'analyses.

Ainsi avons nous équipé des thermostats pour les températures retenues. L'oxydabilité des sels ferreux nous a conduit à prendre des précautions spéciales pour que les produits utilisés soient d'une pureté satisfaisante et pour que les équilibres

bres de solubilité ne soient pas perturbés par la présence d'ions ferriques, présence qui était surtout à craindre à 20° et 40° C.

Les méthodes analytiques utilisées devaient être précises et rapides étant donné le grand nombre de déterminations à effectuer. Aussi avons nous choisi pour doser l'ion ferreux la méthode classique d'oxydation par le bichromate en milieu acide, et pour la détermination de l'ion chlorure une méthode suivant potentiométriquement la précipitation du chlorure d'argent.

Pour le potassium et le sulfate nous ne pouvions nous satisfaire de méthodes gravimétriques toujours longues et délicates à mettre en oeuvre. La méthode thermométrique nous a permis de mettre au point des analyses rapides et précises de ces ions. Le sulfate a été dosé grâce à l'effet thermique de précipitation du sulfate de baryum. Quant au potassium il a été dosé par retour à l'aide de la précipitation du tétraphénylborate.

Nous avons également signalé la possibilité d'utiliser la thermométrie pour le dosage simultané des ions chlorure et sulfate à l'aide d'un titrant mixte, méthode très facilement adaptable à des mesures de contrôle.

Nos déterminations ont concerné les systèmes binaires, ternaires et quaternaires. Les résultats obtenus ont permis de construire les isothermes 0°, 20° et 40° C des différents systèmes. Les densités des solutions saturées ont été mesurées. Les phases solides saturant les solutions ont été identifiées. Ce sont principalement les sels purs et leurs hydrates mais aussi des sels doubles déjà connus à 0° et 20° C le sel double $\text{FeSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$
à 40° C le sel double $\text{FeSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 4 \text{H}_2\text{O}$.

Un sel double non signalé auparavant a été mis en évidence dans le système quaternaire à 40° C : il s'agit du composé $\text{FeSO}_4, \text{KCl}, 3 \text{H}_2\text{O}$, dont les homologues contenant du manganèse ou du magnésium à la place du fer étaient déjà connus. Ce sel double étant non congruent, il n'a malheureusement pas été possible de l'isoler à l'état pur.

En dehors de l'examen critique des données bibliographiques concernant nos systèmes, nous n'avons pas cru devoir accompagner nos résultats de nombreux commentaires. Les tableaux de chiffres et les diagrammes se suffisent à eux-mêmes, en ce sens que chacun pourra en tirer le parti qu'il désire, c'est à dire résoudre n'importe quel problème de dissolution, de cristallisation par évaporation ou refroidissement concernant ces solutions salines entre 0° et 40° C. En particulier, le système quaternaire que nous avons déterminé est d'une importance fondamentale pour toute mise au point d'un procédé d'obtention de sulfate de potassium à partir de sulfate ferreux et de chlorure de potassium : nos diagrammes permettent, en effet, de calculer toutes les phases d'un cycle de conversion dans le domaine de température 0° - 40° C.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - AGDE G. et BARKHOLT H.
Z. angew. Chem. 39 (1926) 851
- 2 - AMOS W.R. et SYMPSON R.F.
Anal. Chem. 31 (1959) 133
- 3 - ANDREAE J.L.
J. Prakt. Chem. (2) 29 (1884) 456
- 4 - ANOSOV V.Ya. et BYZOVA E.A.
Izv. Sektora Fiz-Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorgan. Khim.
Akad. Nauk S.S.S.R. 15 (1947) 118
- 5 - BABAJEWA A.W.
Trans. Inst. Pure Chem. Reagents (MOSCOU) 11 (1931) 114
- 6 - BELOPOLSKII A.P., KOLYCHEVA V.N. et SHPUNT S.
Zhur. Priklad. Khim. 21 (1948) 794
- 7 - BELOPOLSKII A.P. et URUSOV V.V.
Zhur. Priklad. Khim. 21 (1948) 781
- 8 - BENRATH et collaborateurs
Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937) 287
- 9 - BERKELEY Earl of.
Phil. Trans. Roy. Soc. 203 A (1904) 189
- 10 - BERZELIUS J.J.
Lehrbuch der Chemie 4 (1835) 682
- 11 - BLASDALE W.C.
Ind. Eng. Chem. 10 (1918) 344
- 12 - BLASDALE W.C.
J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2935
- 13 - BOEKE H.E.
Neues. Jahrb. Min. 1 (1911) 48

- 14 - BOVALINI E. et FABRIS E.
Gazz. Chim. Ital. 63 (1933) 338
- 15 - BOVALINI E. et FABRIS E.
Gazz. Chim. Ital. 65 (1935) 617
- 16 - CAMPBELL A.N., DOWNES K.W. et SAMIS C.S.
J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2507
- 17 - CAVEN R.M. et JOHNSTON W.
J. Chem. Soc. 130 (1927) 2358 et 2902
- 18 - CHARLOT G.
Les méthodes de la Chimie Analytique - Masson - PARIS (1966) 735
- 19 - CORNEC E. et KROMBACH H.
C.R. 194 (1932) 714
- 20 - DEAN P.M. et NEWCOMER E.
J. Am. Chem. Soc. 47 (1925) 64
- 21 - DEAN P.M. et WATTS O.O.
J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 855
- 22 - DE COPPET L.C.
Ann. Chim. Phys. (5) 30 (1883) 411
- 23 - DE LA RUBIA PACHECO J. et BLASCO LOPEZ-RUBIO F.
F. Chemist. Analyst. 44 (1955) 58
- 24 - DOLIQUE R. et PAUC M.
Trav. Soc. Pharm. MONTPELLIER 6 (1946) 89
- 25 - DOLIQUE R. et PAUC M.
Trav. Soc. Pharm. MONTPELLIER 8 (1948) 22
- 26 - DUTOIT P. et GROBET E.
J. Chim. Phys. 19 (1921) 324
- 27 - ETARD M.
Ann. Chim. Phys. (7) 2 (1894) 503
- 28 - FIALKOV Y.A. et CHERNOGORENKO V.B.
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 102 (1955) 759

- 29 - FLASCHKA H., HOLASEK A. et AMIN A.M.
Z. Anal. Chem. 138 (1953) 161
- 30 - FLASCHKA H., HOLASEK A. et AMIN A.M.
Z. Anal. Chem. 138 (1953) 241
- 31 - FLOTTMANN F.
Z. Anal. Chem. 73 (1928) 1
- 32 - FOOTE H.W.
Am. J. Sci. (5) 13 (1927) 158
- 33 - FRAENCKEL F.
Z. Anorg. Chem. 55 (1907) 223
- 34 - GERARDIN
Ann. Chim. Phys. (4) 5 (1865) 129
- 35 - GESKE D.H.
J. Phys. Chim. 63 (1959) 1062
- 36 - HEGEMANN F. et PFAB B.
Glastech. Ber. 28 (1955) 232
- 37 - HERING H.
Thèse Univ. STRASBOURG (1926)
- 38 - HERING H.
Ann. Chim. (11) 5 (1936) 483
- 39 - HILL A.E. et MOSKOWITZ S.
J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 2396
- 40 - JANDER G. et ANKE A.
Z. Anal. Chem. 154 (1957) 8
- 41 - KOBE K.A. et FREDERICKSON R.E.
Chem. Eng. Data Series 1 (1956) 13
- 42 - KOHLER
Z. Ver. Zuckerind. 46 (1897) 447
- 43 - KUSTER F.W. et THIEL A.
Z. anorg. Chem. 21 (1899) 120
- 44 - LAMBERGER J.
Thèse LYON N° 124 (1949)

- 45 - LAMBERGER J. et PARIS R.A.
Bull. Soc. Chim. 17 (1950) 546
- 46 - LANNUNG A.
Z. Physik. Chem. (A) 170 (1934) 144
- 47 - LINDE H.W., ROGERS L.B. et HUME D.W.
Anal. Chem. 25 (1953) 404
- 48 - LUSHNAYA N.P.
Inst. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1 (1949) 27
- 49 - MAIHOTRA K.L. et SURI H.D.
J. Phys. Chem. 34 (1930) 2103
- 50 - MALQUORI G.
Atti. Acad. Lincei. (6) 5 (1927) 510
- 51 - MAYR C. et FISCH J.
Z. Anal. Chem. 76 (1929) 418
- 52 - MEUSSER A.
Z. Anorg. Chem. 44 (1905) 80
- 53 - MULDER G.J.
Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen ROTTERDAM Vol.3 Pt. 2 (1864)
- 54 - NALLET A.
Thèse LYON N° 209 (1955)
- 55 - NALLET A. ET PARIS R.A.
Bull. Soc. Chim. 23 (1956) 488
- 56 - OSAKA Y. et YAGINUMA T.
Z. Physik. Chem. 130 (1927) 480
- 57 - PERCHEC H. et GILOT B.
Bull. Soc. Chim. 31 (1964) 619
- 58 - PFLAUM R.T. et HOWICK L.C.
Anal. Chem. 28 (1956) 1542
- 59 - PRIESTLEY P.T., SEBBORN W.S. et SELMAN R.F.W.
Analyst. 88 (1963) 797

- 60 - RAFF P. et BROTZ W.
Z. Anal. Chem. 133 (1951) 241
- 61 - RAKOWSKI A.W. et BABAJEWA A.W.
Trans. Inst. Pure Chem. Rec. 11 (1931) 16
- 62 - RONDEAU J.
Thèse LYON (1967)
- 63 - ROSSINI et collaborateurs
Selected values of chemical thermodynamic properties
N.B.S. WASHINGTON D.C. (1952)
- 64 - RUDORFF W. et ZANNIER H.
Z. Anal. Chem. 137 (1952) 1
- 65 - RUDORFF W. et ZANNIER H.
Z. Anal. Chem. 140 (1953) 1
- 66 - RUDORFF W. et ZANNIER H.
Angew. Chem. 66 (1954) 638
- 67 - SCHAFER H.
Z. Anorg. Chem. 258 (1949) 69
- 68 - SCHALL E.D.
Anal. Chem. 29 (1957) 1044
- 69 - SCHIMMEL F.
Z. Anorg. Chem. 176 (1928) 285
- 70 - SCHIMMEL F.A.
J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 4689
- 71 - SCHRODER W. et SCHACKMANN H.
Z. Anorg. Chem. 220 (1934) 389
- 72 - SCOTT A.F. et FRAZIER W.R.
J. Phys. Chem. 31 (1930) 3586
- 73 - SEIDELL A., LINKE W.F.
Solubilities of inorganic and metal organic compounds.
American Chemical Society - WASHINGTON (1958)
- 74 - SHULGINA M.P., KARCHUK O.S. et YANATEVA O.K.
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 73 (1950) 507

- 75 - SHULGINA M.P., KARCHUK O.S. et YANATEVA O.K.
Izv. Sektora Fiz-Khim. Anal. Inst. Obsch. Neorg. Khim.
Akad. Nauk S.S.S.R. 26 (1955) 198
- 76 - SPIER H.W.
Biochem. Z. 322 (1952) 467
- 77 - STARRS B.A. et CLARK L.
J. Phys. Chem. 34 (1930) 1058
- 78 - TILDEN et SHENSTONE
Phil. Trans. (1884) 23
- 79 - TOBLER
Ann. 95 (1855) 193
- 80 - TREVOR
Z. Physik. Chem. 7 (1891) 470
- 81 - WILKE-DORFURT E. et HEYNE G.
Ber. 45 (1912) 1013
- 82 - WITTIG G. et collaborateurs
Liebigs Ann. Chem. 563 (1949) 114
- 83 - WRIGHT R.
J. Chem. Soc. 130 (1927) 1334
- 84 - ZASLAVSKAYA R.I. et SHARGORODSKII S.D.
Ukrain Khim Zhur 21 (1965) 694

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	
CHAPITRE I - <i>Techniques expérimentales</i>	5
1-1 - Le thermostat	6
1-1-1- Description	6
1-1-2 - Régulation des températures	7
1-1-3 - Flacons	9
1-2 - Obtention des solutions saturées	9
1-2-1 - Saturation des solutions	9
1-2-2- Produits utilisés	10
1-2-2-1 - Sulfate de potassium	10
1-2-2-2 - Chlorure de potassium	10
1-2-2-3 - Sulfate ferreux	13
1-2-2-4 - Chlorure ferreux	13
1-2-2-5 - Eau	14
1-3 -Prélèvements	14
1-4 - Oxydation des solutions ferreuses	14
1-5 - Détermination des densités	15
1-6 - Détermination de la nature des phases solides	16
1-6-1 - Méthode des ensembles	16
1-6-2 - Méthode des restes	16
CHAPITRE 2 - <i>Méthodes analytiques</i>	19
2-1 - Dosage de l'ion ferreux	21
2-2 - Dosage de l'ion chlorure	22
2-3 - Dosages thermométriques	23
2-3-1 - Généralités sur l'analyse thermométrique	23

	Page
2-3-2 - Appareillage - Mode opératoire	24
2-3-2-1 - Burette automatique	24
2-3-2-2 - Titrimètre	26
2-3-2-3 - Pont de mesure	27
2-3-2-4 - Potentiomètre enregistreur	29
2-3-2-5 - Mode opératoire général	29
2-3-2-6 - Etalonnage	30
2-3-2-7 - Avantages propres à cet appareillage	31
2-3-3 - Dosage de l'ion sulfate	33
2-3-3-1 - Rappel de quelques méthodes	33
2-3-3-2 - Méthode thermométrique de dosage de l'ion sulfate	34
2-3-4 - Dosage du potassium	37
2-3-4-1 - Généralités sur le dosage du potassium	37
2-3-4-2 - Rappel de quelques travaux sur la détermination du potassium par le tétraphénylborate de sodium	38
2-3-4-3 - Dosage thermométrique du potassium par le tétraphénylborate de sodium	40
2-3-5 - Dosage simultané des ions sulfate et chlorure	42
 CHAPITRE 3 - <i>Isothermes de solubilité des systèmes binaires et ternaires</i>	 49
3-1 - Les systèmes binaires	50
3-1-1 - Le système $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$	50
3-1-2 - Le système $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	52
3-1-3 - Le système $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	54
3-1-4 - Le système $\text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	55
3-2 - Les systèmes ternaires	57
3-2-1 - Le système $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	58
3-2-2 - Le système $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	70
3-2-3 - Le système $\text{FeSO}_4 - \text{FeCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	81
3-2-4 - Le système $\text{FeCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$	92

CHAPITRE 4 - <i>Isothermes de solubilité du système quaternaire</i>	Page 103
4-1 - Généralités sur la représentation adoptée	104
4-2 - Résultats	106
4-3 - Remarques concernant ces isothermes	106
4-4 - Le sel double FeSO_4 , KCl , $3 \text{H}_2\text{O}$	122
CONCLUSIONS	127
BIBLIOGRAPHIE	131
TABLE DES MATIERES	137

10

100

1000

100

1000

1000

100

1000

1000

1000

1000

1000

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté.

Applications chimiques de l'effet MOSSBAUER.

Vu

Les Membres du Jury :

MM. PARIS

COHEN-ADAD

TOUSSET

Vu et Approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 13 Septembre 1967.

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS

000000-000000

Propositions de loi
Décret

Le 10 mai 1900
Le 10 mai 1900

1900

Le 10 mai 1900
Le 10 mai 1900
Le 10 mai 1900

